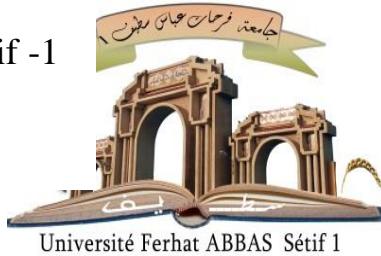


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Ferhat Abbas Sétif -1
Faculté des sciences

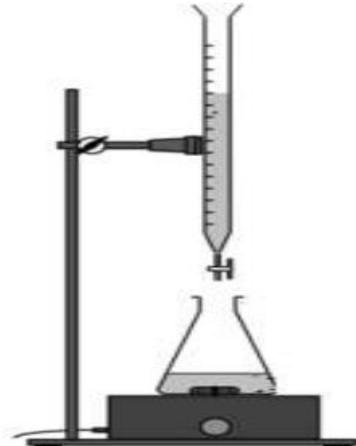


جامعة فرhat عباس سطيف -1
كلية العلوم

DEPARTEMENT DE CHIMIE

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE ANALYTIQUE

Travaux pratiques destinés aux étudiants préparant une licence en
chimie fondamentale



Préparé par : **Dr AROUI LYNDA**

Maitre de Conférences B, à L'UFA-Sétif 1

Année universitaire 2020-2021

TABLE DE MATIERE

Avant propos	ii
Model typique d'un compte rendu	iii
Quelques recommandations en guise d'introduction	iv
TP N° 1 : Incertitudes et présentation des résultats	1
TP N° 2 : Titrage pH-métrique :	
Dosage, suivi par pH-métrie et colorimétrie, de l'acide phosphorique par une solution d'hydroxyde de sodium	9
TP N° 3 : Dosage conductimétrique :	
Titrage d'une solution de DESTOP	14
TP N° 4 : Dosage potentiométrique :	
Dosage par potentiométrie d'une solution de permanganate de potassium	20
TP N° 05 : Dosage d'un mélange d'acide par une base forte par : Colorimétrie, conductimétrie et potentiométrie	24
TP N° 06 : Dosage complexométrique :	
Dureté d'une eau minérale	26
TP N° 07 : Titrage alcalimétrique:	
Détermination de l'alcalinité d'une eau minérale	30
TP N° 08 : Dosage par précipitation :	
Dosage des ions chlorure par titrimétrie et gravimétrie	33
TP N° 09 : Dosage par Iodométrie :	
Dosage du diiode en solution aqueuse par les ions thiosulfate	37
TP N° 10 : Chlorométrie :	
Dosage des ions hypochlorites d'une eau de Javel	40
TP N° 11 : Détermination du produit de solubilité	44
TP N° 12 :Titrage des ions sulfate par précipitation et conductimétrie	47

AVANT PROPOS

Le présent polycopié de travaux pratiques de « Chimie Analytique », s'adresse aux étudiants en Troisième Année Licence Chimie.

Le manuscrit est constitué des travaux pratiques, il est conforme aux programmes agréé par le ministère. Sa présentation didactique est le fruit de d'expérience pédagogique.

Ce module permet aux étudiants d'acquérir les bases pratiques de l'analyse chimique. Le principal objectif est d'une part de fournir les principaux types d'échanges de particules en solution, de fournir les bases pratiques aidant à la compréhension des notions théoriques et d'autre part de former les étudiants à la démarche analytique. L'étudiant au terme de l'activité sera capable :

- De se comporter dans un laboratoire d'analyse chimique
- De comprendre les notions de justesse, précision, et erreur expérimentales
- De comprendre et appliquer un mode opératoire analytique
- De discuter des résultats obtenus

Le cours d'amphi, les exercices de travaux dirigés (et surtout le travail personnel) sont incontournables. Il permet à l'étudiant de voir comment réaliser sur un plan "pratique" quelques réactions déjà étudiées en "cours". Cela devrait lui faire prendre conscience du fait que les travaux pratiques ne constituent pas un domaine différent de celui du "cours" ou des travaux dirigés, mais plutôt un complément indispensable de ces derniers. Cette complémentarité des aspects "théoriques" et "pratiques" de la chimie sera renforcée par les réponses à certaines questions posées au cours de chaque séance. Il est structuré de manière à appliquer les connaissances théoriques acquises en cours de chimie analytique.

Pour les travaux pratiques en chimie, un fascicule de TP est distribué aux étudiants dans lequel sont détaillés précisément les protocoles expérimentaux à suivre. Un compte rendu de TP est demandé aux étudiants dans le but d'évaluer le taux de compréhension et d'analyse de l'étudiant. Les enseignants attendent des étudiants qu'ils montrent par le biais de leur compte rendu qu'ils aient non seulement fait preuve de rigueur de travail au cours du TP par la qualité des résultats obtenus mais aussi qu'ils aient un bon sens de l'analyse et de l'interprétation de leurs résultats. Le but n'est donc pas de recopier ce qui écrit dans le fascicule de TP!! Voici quelques pistes à suivre pour rédiger un compte rendu efficace.

Un compte rendu de TP doit, en général, être composé de V parties distinctes :

MODEL TYPIQUE D'UN COMPTE RENDU

I. Page de Garde

II. Introduction

Présenter rapidement (environ 10 lignes) le principe et le but du TP en donnant le concept chimique abordé.

III. Résultats

Présenter les graphes (avec titre, échelle choisie, unités et nom des axes), les tableaux (avec titre), les calculs des grandeurs demandées (avec unités) avec leurs incertitudes associées.

Présenter aussi les protocoles qui ne figurent pas dans le fascicule (dilution,...).

IV. Analyse des résultats & discussion

Interpréter les courbes et les tableaux. Commenter les résultats à l'aide d'une approche théorique.

V. Conclusion

Résumer succinctement les résultats et les commentaires obtenus en III et IV, en faisant ressortir les résultats essentiels.

VI. Références

Le compte-rendu d'un TP a donc une structure bien claire qui sert à documenter vos résultats, pour donner aux lecteurs l'origine des références citées dans le compte-rendu.

Quelques recommandations en guise d'introduction

I. Hygiène et sécurité

Pour chaque manipulation, les étudiants disposent de tout le matériel et tous les réactifs en quantité suffisante pour la réaliser. En conséquence, il est inutile et donc défendu d'emprunter du matériel à une autre manipulation.

Les manipulations de chimie ne présentent aucun risque grave si les étudiants suivent les principes élémentaires de sécurité et les conseils de l'enseignant. D'une manière générale, il est indispensable de suivre les consignes suivantes :

1. Par mesure d'hygiène, il est interdit de manger dans le laboratoire.
2. Le port de la blouse 100% coton est obligatoire. La blouse doit être de longueur raisonnable et à manches longues, les cheveux longs doivent être attachés.
3. Dans les laboratoires, Il est strictement interdit de : fumer, manger, boire.
4. Les étudiants doivent toujours manipuler debout. Aucun objet ne doit encombrer les paillasses.
5. Les tabourets ou les chaises doivent être rangés sous les paillasses afin de ne pas encombrer les allées.
6. Toute manipulation de produits chimiques présentant un risque doit être réalisée sous une hotte ventilée, avec vitres protectrices.
7. Le pipetage à la bouche est interdit. Utiliser les propipettes.
8. IL est interdit de regarder de près les récipients contenant des liquides en ébullition.
9. Ne pas respirer le contenu d'un récipient pour l'identifier à son odeur. Reboucher tout flacon immédiatement après usage.
10. Ne jamais prendre de produits solides avec les doigts, utiliser une spatule.
11. Utiliser des verreries résistantes aux hautes températures (verrerie Pyrex) lorsqu'il faut chauffer.
12. Éviter de faire subir des chocs thermiques à la verrerie (ne pas refroidir brutalement un récipient chaud).
13. Les paillasses doivent être nettoyées au cours de la séance et laissées parfaitement propres et sèches en fin de séance.
14. Lorsque vous transvasez un produit dans un contenant différent du flacon de départ, inscrivez sur ce contenant le nom du produit.

15. Il est strictement interdit de remettre dans le flacon d'origine un produit que vous auriez prélevé en excès.
16. Il est impératif de se laver soigneusement les mains après manipulation.
17. Il est recommandé de ne jamais jeter dans les éviers de laboratoires, les produits à risque : Verser les solutions dans les flacons de récupération prévus à cet effet.
18. Les vêtements, cartables et sacs doivent être rangés.
19. Ne laisser pas de substance inflammable près d'une source de chaleur.
20. Bien refermer les flacons de produits chimiques : Visser correctement les bouchons.



Figure I-1. Quelques Règles de Sécurité lors des Travaux Pratiques au laboratoire de chimie.

II. Produits dangereux

La grande majorité des substances, même celles "naturelles", peuvent être dangereuses suivant l'usage que l'on en fait. Dans un laboratoire, les risques qu'une substance peut engendrer sont signalés sur l'emballage du produit par un pictogramme de risque.

L'étiquetage des flacons de produits chimiques comprend : -le nom du produit. -les pictogrammes de danger. -mention d'avertissement. -mention de danger. -conseils de prudence. (Figure II-1).



Figure II-1. Pictogrammes (symboles) de danger chimique

II.1 Présentation de quelques pictogrammes de sécurité :

Pictogramme	Indice	Signification
	E	Explosifs : Ces produits peuvent exploser au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique, sous l'effet de la chaleur, d'un choc, de frottements ... <u>Exemple</u> : Nitrate d'ammonium (NH ₄ NO ₃); Gaz (hydrogène, acétylène, propane, butane) ; Les aérosols de tous genres (même vides) : purificateurs d'air, laques pour cheveux, peintures, vernis.
	I	Inflammables : Ces produits peuvent s'enflammer, suivant les cas : *au contact d'une flamme ou d'une étincelle, *sous l'effet de la chaleur ou d'un frottement *au contact de l'air (en s'évaporant certains produits dégagent des gaz qui s'enflamment spontanément). <u>Exemple</u> : L'essence, le pétrole ; L'éther, Le méthanol (alcool) ; Le méthane (CH ₄).
	?	Comburants : Ces produits peuvent provoquer ou agraver un incendie, ou même provoquer une explosion s'ils sont en présence de produits inflammables. <u>Exemple</u> : Dioxygène O ₂ ; Eau oxygénée H ₂ O ₂ ; Acide nitrique ; Halogène (Fluor, Chlore, Brome, Iode).
	P	Gaz sous pression : Certains peuvent exploser sous l'effet de la chaleur : il s'agit des gaz comprimés, des gaz liquéfiés et des gaz dissous. Les gaz liquéfiés réfrigérés peuvent, quant à eux, être responsables de brûlures ou de blessures liées au froid. <u>Exemple</u> : Gaz en bonbonne (hydrogène, acétylène, propane...); Les aérosols (même vides) sont des bombes en puissance au-dessus de 50°C : purificateurs d'air, laques pour cheveux.

	C	<p>Corrosifs : ils endommagent les tissus vivants (humains) et s'attaquent à d'autres matières comme les métaux et le bois. Certaines substances qui ne sont pas corrosives à l'état naturel et au sec le deviennent au contact de l'eau ou de l'humidité de la peau ou des muqueuses.</p> <p><u>Exemple</u> : Déboucheur pour conduites, détartrants ; Acides forts (acide sulfurique) (batteries) ; Bases fortes (soude) ; Nettoyants pour fours, toilettes....etc.</p>
	?	<p>Dangereux pour la santé : Ces produits rentrent dans une ou plusieurs de ces catégories : * produits cancérogènes *produits mutagènes *produits toxiques pour la reproduction (effets néfastes sur la fonction sexuelle, diminution de la fertilité ou provoquant la mort du fœtus ou des malformations chez l'enfant à naître) ; * produits qui peuvent modifier le fonctionnement de certains organes comme le foie, le système nerveux... *produits qui peuvent entraîner de graves effets sur les poumons et qui peuvent être mortels s'ils pénètrent dans les voies respiratoires. *produits qui peuvent provoquer des allergies respiratoires (asthme, par exemple).</p> <p><u>Exemple</u> : Le dibrome (Br_2), Arsenic (As), Chloroforme ($CHCl_3$), Chlorure de Cobalt ($CoCl_2$).</p>
	T	<p>Toxiques ou Très Toxiques : Ces produits empoisonnent rapidement, même à faible dose. Ils peuvent provoquer des effets très variés sur l'organisme : nausées, vomissements, maux de tête, perte de connaissance ou d'autres troubles plus importants entraînant la mort.</p> <p><u>Exemple</u> : Méthanol, alcool à brûler, détachants ; désinfectants (créoline); trichloréthylène ; CCl_4 (tétrachlorure de carbone).</p>
	?	<p>Dangereux pour l'environnement : Ces produits provoquent des effets néfastes sur les organismes du milieu aquatique (poissons, crustacés, algues, autres plantes aquatiques...).</p> <p>Exemple : Certaines matières actives de pesticides (composés organochlorés : lindane, parathion) et de désherbants ; CFC (chlorofluorocarbone) ; Certains solvants (thiodicrésol) ; Certains composés de métaux lourds (méthane sulfonate de cuivre) ; PCB (polychlorobiphenyls).</p>
	Xn ; Xi	<p>Nocifs/Irritants : Ils ont un ou plusieurs des effets suivants : ils empoisonnent à forte dose ; ils sont irritants pour les yeux, la gorge, le nez ou la peau ; Ils peuvent provoquer des allergies cutanées (eczémas) ; ils peuvent provoquer une somnolence ou des vertiges.</p> <p><u>Exemple</u> : Le Chrome (Cr): eczéma et allergies ; Chloroforme ($CHCl_3$) : somnolence ou vertige ; eau de Javel ($NaOCl$) ; acide acétique (CH_3COOH).</p>

III . Matériel et verrerie

Tous les laboratoires de chimie partagent principalement en commun les équipements de laboratoire, la verrerie et les appareils de caractérisation. **Une hotte de laboratoire** est indispensable où des produits chimiques toxiques et dangereux peuvent être manipulés sans risque, un évier pour se laver les mains et la verrerie, il y a habituellement un magasin où les produits chimiques secs et humides sont stockés d'où on distribue la verrerie, le petit matériel et les équipements de protection. L'équipement de laboratoire désigne les divers outils et ustensiles utilisés par les scientifiques qui travaillent en laboratoire. Cela comprend :

- ✓ Des appareils comme l'agitateur, les spectrophotomètres et les calorimètres...etc. ;

- ✓ Une verrerie d'usage général comme le bécher, les tubes à essai, et l'erlenmeyer ;
- ✓ Une verrerie volumétrique comme les pipettes (graduée, jaugée) et la burette ;
- ✓ Accessoires comme la pissette, l'entonnoir, le papier filtre...etc.

L'équipement du laboratoire est en général utilisé, soit pour réaliser une manipulation, ou expérience, soit pour effectuer des mesures et rassembler des données. Il faut adapter le volume de la verrerie utilisée à la manipulation:

- ✓ Fiole ou pipette jaugée pour une mesure très précise.
- ✓ Eprouvette ou pipette graduée pour une mesure précise.
- ✓ Bécher, erlenmeyer...pour une mesure peu précise. (Figure III-1).



Figure III-1. Matériel et verrerie

IV. Mode d'emploi de certains ustensiles

IV.1. La pipette

Le pipetage à la bouche est strictement interdite en raison du risque d'avaler un solvant毒ique ou corrosif. On utilise donc une propipette qui se place à l'extrémité de la pipette. Afin de créer l'aspiration qui va permettre de prélever le liquide :

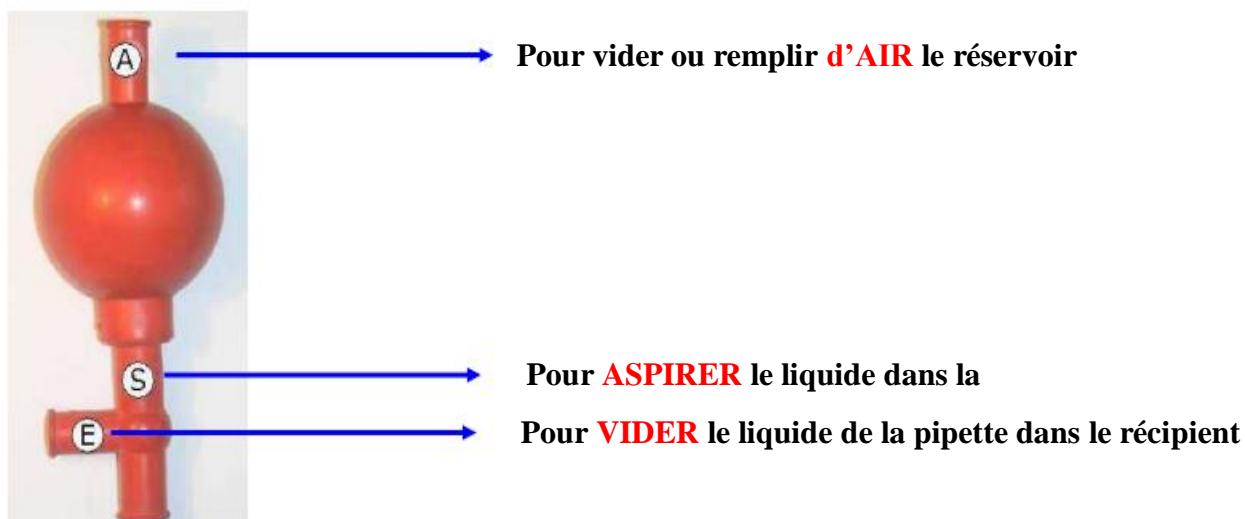


Figure IV.1. La propipette (poire)

IV.2. La burette

Une burette est un tube en verre gradué et étalonné muni d'un robinet servant à verser lentement le réactif lors d'un dosage. Elle existe sous plusieurs formats : 25 mL et 50 mL étant les plus courants. Les graduations sont en général précises à 0,05 mL mais peuvent également être de 0,1 mL.

Mode d'emploi :

- Verser une petite quantité de réactif dans la burette afin de la rincer.
- Après rinçage, la remplir entièrement et ouvrir le robinet pour éliminer les éventuelles bulles d'air coincées au niveau du robinet.
- La remplir à nouveau et faire le zéro en vidant lentement le surplus de solution titrante.
- Lors du dosage, verser des volumes par palier de 1 mL en resserrant les volumes au niveau du point équivalent jusqu'à faire un goutte à goutte pour avoir une précision suffisante.
- Après dosage, vider entièrement la burette et rincer avec de l'eau distillée. Lorsque la burette reste inutilisée, la remplir d'eau distillée.

Lecture : On effectue la lecture de volume au bas du ménisque en maintenant l'œil face à la graduation pour éviter l'erreur de parallaxe. Le bas du ménisque doit coïncider avec la graduation. L'œil est face à la graduation pendant la lecture.

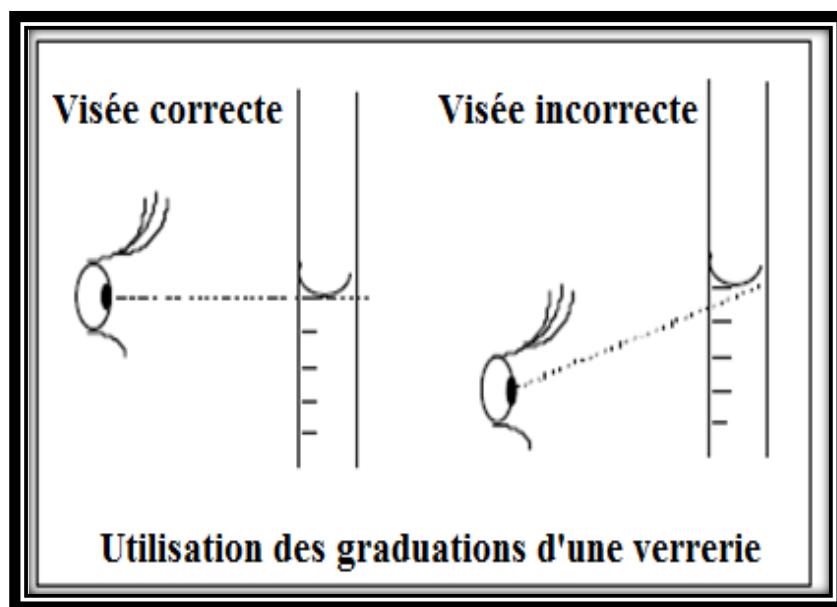


Figure IV-2. Le bon geste de la lecture correcte.

Maintenance : le robinet peut être en verre ou en Téflon. Pour celle ayant un robinet en verre, il est conseillé de graisser celui-ci avec une graisse silicone (utilisée pour les rodages par exemple) de temps en temps afin d'éliminer tout risque de grippage.

V. Notions de base

V.1. Solvant : Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre et de diluer d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Ils permettent de dissoudre les réactifs et d'amener les réactifs en contact, sans réagir chimiquement avec eux (on dit qu'ils sont inertes).

Pour les solutions liquides, si l'une des espèces est largement majoritaire (au moins un facteur 100), on l'appelle solvant. C'est le cas de l'eau pour les solutions aqueuses.

V.2. Soluté : Substance dissoute dans un solvant.

V.3. Réactif : Lors d'une réaction chimique, un réactif est une espèce chimique présente dans le système réactionnel qui tend à diminuer au cours du temps : les réactifs sont consommés. Les atomes se réarrangent pour former de nouvelles molécules : les produits de cette réaction.

V.4. Masse moléculaire : La masse moléculaire est le rapport entre la masse d'une molécule et l'unité de masse des atomes (*uma*, équivalente à 1/12 de la masse d'un atome de carbone (12). La masse molaire est équivalente à autant de g qu'il y a d'unités dans la masse moléculaire.

V.5. Masse molaire : La masse molaire est la masse d'une mole d'un composé chimique exprimée en grammes par mole (g.mol⁻¹ ou g/mol).

$$n = m / M ;$$

n : nombre de moles (mol); **m** : masse (g); **M** : masse molaire (g/mol)

V.6. Masse volumique: Pour toute substance homogène, le rapport de la masse *m* correspondant à un volume *V* de cette substance: c'est une caractéristique du matériau appelée masse volumique:

$$\rho = m/V [g/mL ; g/cm^3]$$

m : masse (g) **V** : volume (mL)

V.7. Densité : La densité est un nombre sans dimension, égal au rapport d'une masse d'une substance homogène à la masse du même volume d'eau pure à la température de 3,98 °C. Par définition, la densité de l'eau pure à 3,98 °C est égale à 1. La définition de la densité permet sa mesure en laboratoire. Elle peut aussi se calculer en divisant la masse volumique de la substance par 1000 kg/m³, masse volumique de l'eau pure à 3,98 °C : **d = ρ/1000**

$$d = \rho_{\text{solution}} / \rho_{\text{eau}}, \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3 \text{ [sans unité].}$$

V.8. pH : En chimie, le pH mesure l'activité de protons (H⁺) solvates. Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. On dit solution acide pH < 7, et une solution basique pH > 7.

V.9. Indicateur coloré : pour déceler le point d'équivalence dans un titrage, on emploie les indicateurs colorés dont les couleurs varient en fonction du pH de la solution. Exp : la phénolphtaléine est incolore en milieu acide mais de couleur rose.

V.10. Dissolution : Mise en solution.

V.11. Dilution : Adjonction de solvant à une solution pour en diminuer la concentration

V.12. Une solution : est un mélange liquide homogène (une seule phase) dans lequel un des constituants (le solvant) est en large excès par rapport aux autres constituants du mélange (les solutés). Dans une solution, les solutés (sous forme solide, liquide ou gaz) sont usuellement présents en faible quantité, contrairement au solvant qui est l'espèce très largement majoritaire. **Solution aqueuse = Soluté (s) + Solvant.**

V.13. Différentes expressions de la concentration : On appelle la concentration de la solution la quantité de soluté contenue dans l'unité de volume ou de masse de la solution. Soit un composé X présent dans une solution, on peut définir la composition de la solution en X en utilisant :

V.13.1 .La concentration massique (Titre massique T [g.L⁻¹]) : C'est le rapport de la masse (m) de soluté que l'on a dissous pour obtenir un litre de solution.

$$C \text{ [g.L}^{-1}\text{]} ; \text{ [Kg.L}^{-1}\text{]} ; \text{ [Kg.m}^{-3}\text{]} = m \text{ (g) / v (L)}$$

V.13.2. La concentration molaire (Molarité, (titre pondéral TA) C [mol.L⁻¹]) : C'est la quantité de matière (= nombre de moles) de soluté que l'on a dissous pour obtenir un litre de solution.

$$C \text{ [mol.L}^{-1}\text{]} = n \text{ (mol) / v(L)}$$

V.13.3. La concentration normale (Normalité N [éqg.L⁻¹]) : C'est le nombre d'équivalents grammes de soluté par litre de solution (V). L'équivalent-gramme est la quantité de substance comprenant une mole des particules considérées (H⁺, OH⁻, e⁻ etc.) D'une manière générale pour trouver l'équivalent-gramme des composés chimiques différents tels que des acides, bases et sels selon la formule suivante:

$$\text{éq}_{\text{gr}} \text{ acide} = \frac{M_{\text{acide}}}{n_{\text{atome(H)}}}; \quad \text{éq}_{\text{gr}} \text{ base} = \frac{M_{\text{base}}}{n_{\text{groupement(OH)}}}; \quad \text{éq}_{\text{gr}} \text{ sel} = \frac{M_{\text{sel}}}{n_{\text{atome(metal).No(metal)}}}$$

V.14. Méthodes principales pour préparer une solution

V.14.1. Méthode directe (par pesée) : on mesure précisément la masse de soluté pur au moyen d'une balance, la quantité mesurée est transférée dans une fiole jaugée à laquelle on ajoute le solvant jusque de trait jaugée. $m = CMV$ (Figure V-1).

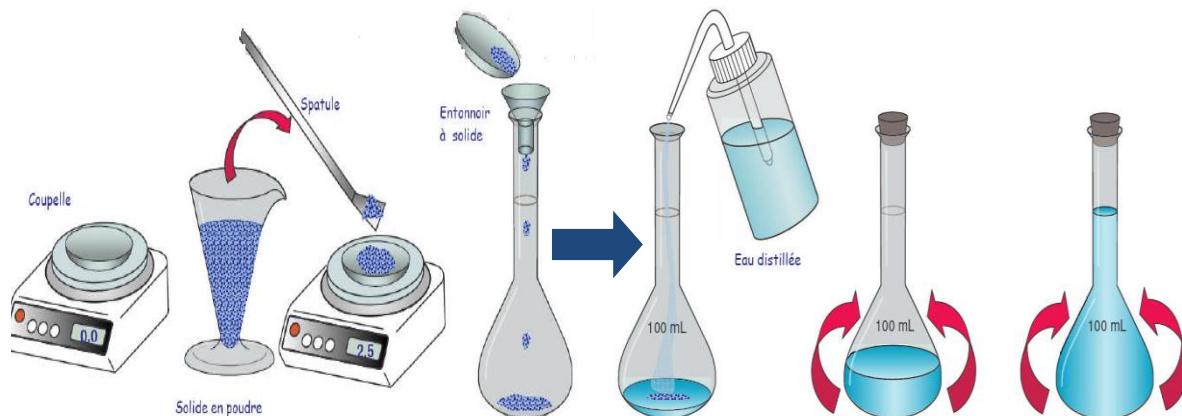


Figure V-1. Schéma explicatif sur la méthode directe (par pesée)

V.14.2. Méthode indirecte (par dilution) : pour préparer une solution diluée à partir d'une solution étalons plus concentrée, il s'agit de prélever le volume nécessaire et de diluer dans une fiole jaugée. Pour préparer une solution V₂ de concentration N₂ à partir d'une solution V₁ de concentration N₁. On utilise la relation

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

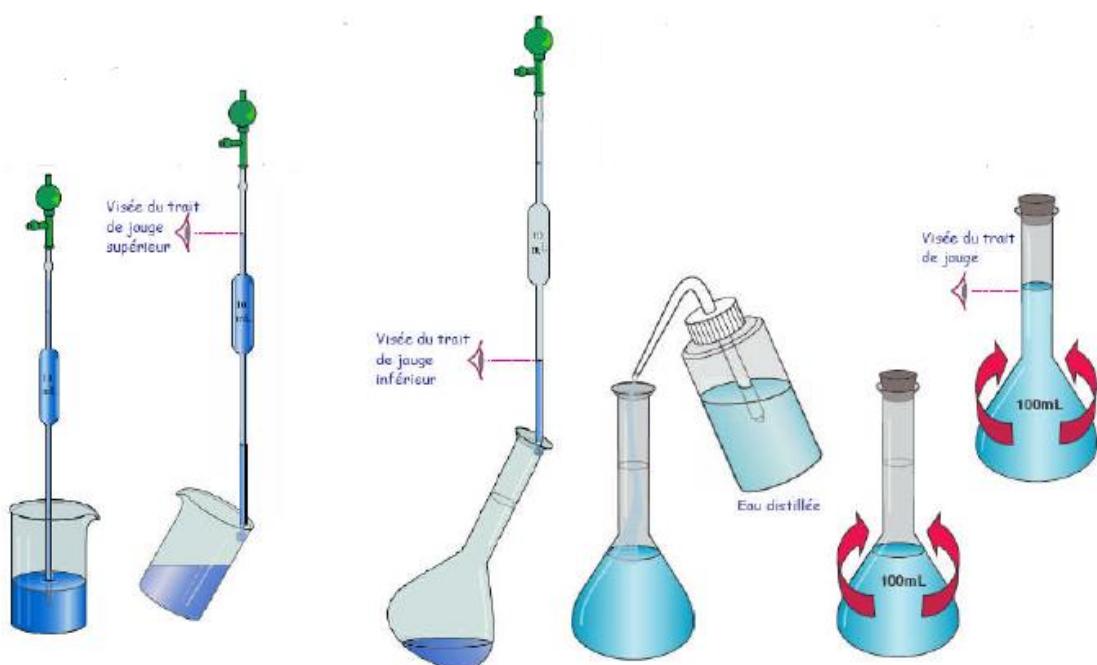


Figure V-2. Schéma explicatif sur la méthode indirecte (par dilution)

TP N° 1 :**INCERTITUDES ET PRESENTATION DES RESULTATS**

Toute mesure est entachée d'erreur. Il est impossible d'effectuer des mesures rigoureusement exactes. Pour rendre compte du degré d'approximation auquel nous travaillerons, nous devrons estimer les erreurs commises dans les diverses mesures et nous devrons calculer leurs conséquences dans les résultats obtenus. C'est le but du calcul d'erreur ou calcul d'incertitude. L'erreur absolue d'une grandeur mesurée est l'écart entre le résultat et la «vraie» valeur.

L'erreur relative est le quotient de l'erreur absolue par la «vraie» valeur et elle indique la qualité du résultat obtenu. Elle s'exprime généralement en pour cent. Le mot «erreur» est en relation avec quelque chose de juste ou de vrai. Nous ne parlerons d'erreur que si nous avons à disposition une valeur de référence que nous pourrons considérer comme «vraie». Pour la plupart des mesures que nous effectuerons, nous ne posséderons pas de valeur de référence et nous ne saurons pas quelle est la valeur exacte de la grandeur mesurée. Nous parlerons alors d'incertitude.

La mesure d'une observable est nécessairement entachée d'une erreur, qu'elle soit aléatoire (dispersion statistique des mesures) ou systématique (biais expérimental). La valeur numérique associée à la mesure n'a donc de sens que si elle est suivie de l'incertitude sur cette valeur. En chimie analytique, l'estimation de la confiance qu'on peut avoir dans la mesure des observables usuelles (pH, absorbance, conductance, pouvoir rotatoire,...) est fondamentale (puisque ces grandeurs permettent d'évaluer des quantités de matière ou des concentrations).

1. Présentation d'un résultat

Supposons que nous voulons mesurer une grandeur physique ou chimique notée A. Le résultat de la mesure A de la grandeur A ne doit pas être une valeur numérique brute, mais doit être présenté sous la forme suivante :

$$A = (a \pm \Delta A) \text{ unité de A}$$

Avec :

- A : le résultat de la mesure
- a : la valeur numérique de la mesure
- ΔA : l'incertitude de la mesure, c'est à dire l'estimation de la plage de valeurs qui contient vraisemblablement la valeur vraie (la valeur numérique de la mesure que l'on obtiendrait si l'opération de mesure était parfaite).

Exemple :

Nous souhaitons mesurer une conductance G. Pour cela, une mesure conductimétrique (opération de mesure) est réalisée à l'aide d'un appareil de mesure appelé conductimètre. La valeur numérique obtenue est $7,63 \times 10^{-2}$ S et on suppose que l'incertitude de la mesure est de $0,02 \times 10^{-2}$ S. Le résultat de la mesure de conductance doit être donné sous la forme suivante : $G = (7,63 \pm 0,02) \times 10^{-2}$ S

Remarque : Une autre manière de présenter le résultat consiste à dire que la valeur de la conductance appartient vraisemblablement à l'intervalle : $[7,61 \times 10^{-2}$ S ; $7,65 \times 10^{-2}$ S]

Pour être capable de donner le résultat d'une opération de mesure, il faut donc savoir déterminer :

- la valeur numérique de la mesure a
- l'incertitude de la mesure ΔA

La procédure à suivre pour déterminer ces deux grandeurs diffère selon que l'on a accès à une série de mesures, où à une mesure unique.

2. Cas d'une série de mesure : traitement statistique

Considérons que n mesures indépendantes d'une même grandeur physique ou chimique A ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, assurant la reproductibilité de l'opération de mesure.

Appelons a_i les valeurs numériques obtenues, avec i variant de 1 à n .

- La valeur numérique de la mesure a est alors égale à la moyenne arithmétique de l'ensemble des valeurs obtenues :

$$a = \bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$$

- L'incertitude de la mesure ΔA est le rapport de l'écart type expérimental s_{exp} par \sqrt{n}

$$s_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})^2} \quad \text{soit} \quad \Delta A = \frac{s_{\text{exp}}}{\sqrt{n}}$$

Remarque : Les tableurs, peuvent calculer l'écart type.

Exemple :

On effectue le titrage d'un volume $V_0 = 10$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration inconnue C_0 par une soude de concentration $C = 2,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Sept élèves ont trouvé les valeurs suivantes pour C_0 :

Elève N°	1	2	3	4	5	6	7
$C_0/\text{mol.L}^{-1}$	$3,42 \times 10^{-2}$	$3,40 \times 10^{-2}$	$3,48 \times 10^{-2}$	$3,38 \times 10^{-2}$	$3,50 \times 10^{-2}$	$3,34 \times 10^{-2}$	$3,52 \times 10^{-2}$

On obtient donc (en gardant volontairement beaucoup de décimales) :

$$\overline{C_0} = 3,43429 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta C_0 \frac{s_{\text{exp}}}{\sqrt{7}} = 0,02534 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Gestion des chiffres significatifs

- L'incertitude de la mesure doit être donnée avec **un seul chiffre significatif** (parfois 2). Dans notre exemple, $\Delta C_0 = 0,03 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Pour la valeur numérique de la mesure, **le dernier chiffre significatif est celui correspondant à la même décimale que l'incertitude**. Dans l'exemple,

$$\overline{C_0} = 3,43 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (trois chiffres significatifs).}$$

Lors du calcul de la valeur numérique, il est donc nécessaire de conserver un nombre de décimales suffisant. La valeur de l'incertitude fixe ensuite le nombre de chiffres significatifs à conserver.

Présentation du résultat

Le résultat de la mesure de concentration peut finalement être présenté sous la forme :

$$C_0 = (3,43 \pm 0,03) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Incertitude sur une seule mesure

Bien souvent, une seule mesure est réalisée lors d'une expérience. Dans ce cas :

- la valeur numérique de la mesure est le résultat obtenu par l'unique mesure
- la détermination de l'incertitude de la mesure s'appuie sur :
 - la connaissance de l'incertitude du matériel utilisé (pH-mètre, burette...)
 - l'évaluation des limites d'observation de l'expérimentateur (difficultés à différencier deux couleurs proches, d'estimer un volume entre deux graduations, ...)
 - la critique du mode opératoire utilisé (dosage par excès ou part défaut, biais expérimental, ...) Le tableau ci-dessous donne quelques exemples d'opérations de mesure souvent réalisées en chimie. Il précise la source ainsi qu'une estimation de l'incertitude de mesure associée.

Opération de mesure	Cause de l'erreur	Incertitude
Pesée d'un solide	Précision de la balance	Entre 1 g et 0,01 mg selon le modèle
Prélèvement ou délivrance de liquide	Précision de la verrerie employée (qui dépend de sa classe)	Inscrite sur la verrerie Classe A : < 0,2 % du volume maximal Classe B : < 0,5 % du volume maximal
	Lecture de graduations	Moitié de la plus petite graduation
	Volume d'une goutte délivrée	0,05 mL = 50 μ L
Détermination d'un paramètre physico-chimique (volume équivalent, pH, absorbance, potentiel...)	Méthode employée	À estimer à chaque fois en fonction de la pertinence de la technique utilisée (choix de l'indicateur coloré lors d'un titrage colorimétrique, caractère plus ou moins marqué d'un saut de pH ou de potentiel...)
	Appareil de mesure	Se référer à la notice du fabricant

Pour chaque mesure, les différentes sources d'incertitude doivent être ajoutées. Exemple : On prélève un volume $V = 6,85$ mL à l'aide d'une pipette graduée de 10 mL de précision 0,02 mL graduée tous les 0,1 mL.

L'incertitude sur le volume V prélevé est :

$$\Delta V = (\Delta V_{\text{pipette}} + \Delta V_{\text{graduation}}) = 0,02 + 0,05 \text{ (une demi graduation)} = 0,07 \text{ mL.}$$

Le résultat de la mesure est alors : $V = (6,85 \pm 0,07)$ mL.

4. Propagation des incertitudes

Dans de très nombreux cas, la grandeur à mesurer A s'exprime comme une fonction de plusieurs grandeurs B;C;D : mesurables dont les valeurs numériques b, c et d et les incertitudes ΔB , ΔC , ΔD sont connues. On dit alors que les incertitudes sur b, c et d ... se « propagent » sur a.

Cette propagation dépend de la forme mathématique de la relation $A = f(B, C, D, \dots)$

Cas d'une somme ou d'une différence

Supposons que : $A = B + C - D$

L'incertitude sur a s'exprime alors :

$$\Delta A = \sqrt{(\Delta B)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta D)^2}$$

Exemple : Sur l'exemple du titrage précédent, il est nécessaire de déterminer l'incertitude sur la valeur du volume équivalent V_{eq} mesuré par la burette graduée. Ce volume est égal à la différence entre le volume de solution initialement présent dans la burette (quand le ménisque est sur la graduation 0 mL) noté $V_{initial}$ et le volume restant dans la burette à l'équivalence noté $V_{restant}$:

$$V_{eq} = V_{initial} - V_{restant}$$

L'incertitude sur la valeur de V_{eq} vaut donc :

$$\Delta V_{eq} = \sqrt{(\Delta V_{initial})^2 + (\Delta V_{restant})^2}$$

L'incertitude sur $V_{initial}$ provient de l'incertitude de lecture de la graduation correspondant au zéro de la burette.

Elle est estimée à une demi-graduation. Par exemple, si la burette est graduée tous les 0,1 mL:

$$\Delta V_{initial} = V_{lecture} = 0,05 \text{ mL}$$

L'incertitude sur $V_{restant}$ provient :

- De l'incertitude de lecture de la graduation correspondant au volume équivalent, estimée aussi à une demi-graduation : $V_{lecture} = 0,05 \text{ mL}$
- De l'incertitude instrumentale sur le volume de la burette (voir indication sur la burette utilisée) : $V_{burette} = 0,06 \text{ mL}$
- De la méthode employée. Ici on considère que le changement de couleur de la solution dû à la présence d'un indicateur coloré peut être repéré à la goutte près par l'expérimentateur. Donc l'erreur du à la méthode est égale au volume minimal d'une goutte délivrée : $V_{methode} = V_{goutte} = 0,05 \text{ mL}$

$$\Delta V_{methode} = V_{goutte} = 0,05 \text{ mL}$$

$$\text{On a alors } \Delta V_{restant} = \Delta V_{lecture} + \Delta V_{burette} + \Delta V_{methode}$$

On en déduit donc par propagation des incertitudes que :

$$\Delta V_{eq} = \sqrt{(\Delta V_{lecture})^2 + (\Delta V_{restant} + \Delta V_{burette} + \Delta V_{methode})^2}$$

$$\Delta V_{eq} = \sqrt{(0,05)^2 + (0,05 + 0,06 + 0,05)^2} = 0,17 \text{ mL}$$

Cette valeur est majorée à 0,2 mL en ne gardant qu'un seul chiffre significatif.

Cas d'un produit ou d'un quotient

$$A = \frac{B \times C}{D}$$

L'incertitude sur A s'exprime alors :

$$\Delta A = a \sqrt{\left(\frac{\Delta B}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{d}\right)^2}$$

Exemple :

Sur l'exemple du titrage colorimétrique précédent, la relation à l'équivalence donne :

$$C_0 = C \frac{V_{eq}}{V_0}$$

Un élève a trouvé $V_{eq} = 17,1$ mL soit $C_0 = 3,42 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

- ΔC est considérée comme nulle car le réactif titrant est une solution commerciale de titre précis. D'où l'incertitude sur C_0 :

$$\Delta C_0 = C \cdot \frac{V_{eq}}{V_0} \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2}$$

- ΔV_0 est l'incertitude sur la mesure du volume de solution à titrer prélevé avec la pipette jaugée, de précision 0,02 mL :
- ΔV_{eq} a été déterminée précédemment : $\Delta V_{eq} = 0,2$ mL.

$$\text{D'où : } \Delta C_0 = 3,42 \times 10^{-2} \sqrt{\left(\frac{0,2}{17,1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{10}\right)^2} = 0,041 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette valeur est majorée à $0,05 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en ne gardant qu'un seul chiffre significatif.

D'où : $C_0 = (3,42 \pm 0,05) \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹

Représentation des résultats (résumé)

- ✓ Un résultat expérimental est toujours suivi de son incertitude absolue.
- ✓ Les nombres exprimant la grandeur et l'incertitude absolue s'écrivent avec le même nombre de décimales.
- ✓ Le nombre de chiffres significatifs est déterminé par la précision, c'est à dire par l'incertitude.
- ✓ L'incertitude comporte toujours un seul chiffre significatif.
- ✓ L'unité doit toujours être indiquée.

Exemple d'application du calcul d'incertitude : dosage de la dureté d'une eau par la méthode de **MOHR**.

Illustrons un calcul d'incertitude sur un exemple pratique : le dosage de la dureté d'une eau.

Le protocole est le suivant : 20 mL d'eau minérale prélevés à la pipette sont tamponnés à pH = 10 à l'aide d'un tampon ammoniacal. Les ions calcium et magnésium de l'eau sont titrés

par une solution d'EDTA à $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L. L'équivalence est détectée par un changement de couleur grâce au noir ériochrome T (NET : indicateur coloré).

➤ Détermination de type A de l'incertitude

Dans ce cadre, on doit réaliser un grand nombre de fois le dosage. On fait recours à la méthode des incertitudes du type A, lorsqu'une série de mesures sont prises en compte. Dans ce cas, il faut juste faire une simple résolution statistique des erreurs en déterminant l'écart type de la série. Voici nos résultats :

A partir de V_{eq} , on calcule C : $C = C_{EDTA} \times V_{eq}/V_p$

Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
V_e (ml)	8,3	8,1	8,2	7,4	7,9	8,1	8,2	7,7	7,7	8,1	7,1	8,3
Concentration (mmol/L)	4,15	4,05	4,1	3,7	3,95	4,05	4,1	3,85	3,8	4,05	3,55	4,18

La moyenne est : $C = 3,958$ mmol/L

L'écart-type est : $\Delta C = 0,1846$ mmol/L

Le résultat de la mesure est donc : $C = 4,0 \pm 0,18$ mmol/L (le résultat est à 2 chiffres significatifs car les données sont à 2 chiffres significatifs).

Si l'on souhaite inclure un coefficient d'élargissement pour un niveau de confiance à 95 % ($k = 2$) : $C = 4,0 \pm 0,36$ mmol/L

➤ Détermination de type B de l'incertitude

Pour cette méthode, on n'a besoin que d'une seule mesure et de tous les facteurs susceptibles d'être une cause d'imprécision. On a recours aux incertitudes du type B, lorsqu'on ne peut réaliser une série de mesures dans les mêmes conditions. Ainsi, chaque mesure doit faire l'objet d'une attention particulière. Autrement-dit premièrement, l'on peut faire une mesure directe à l'aide d'un appareil. Ensuite, l'on peut faire une mesure indirecte. Car, il s'agira dans ce cas de faire des calculs pour la détermination de la grandeur.

La mesure retenue est : $V_{eq} = 7,9$ mL ce qui donne : $C = 3,9$ mmol/L

La mesure directe de la concentration en ions calcium et magnésium n'étant évidemment pas possible, on doit mettre en œuvre la méthode sur les mesures indirectes.

On rappelle que la concentration finale en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} qu'on note C est :

$C = C_{EDTA} \times V_{eq}/V_p$ avec V_p le volume de la prise d'essai.

Déterminons l'incertitude sur chaque grandeur :

- C_{EDTA} est une donnée du fabricant : $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L. D'après la convention sur les chiffres significatifs, on peut donner un encadrement de C_{EDTA} :

$$9,95 \times 10^{-3} \text{ mol/L} < C_{EDTA} < 1,05 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

En approximation, et en l'absence de données supplémentaires on considère une distribution rectangulaire dans cet intervalle, ce qui donne une incertitude :

$$\Delta C(EDTA) = 0,05 \cdot 10^{-2} \sqrt{3} = 0,029 \cdot \frac{10^{-2} \text{ mol}}{L} = 0,29 \text{ mmol/L}$$

- V_p est un volume prélevé avec une pipette dont l'incertitude constructeur est donnée par l'information présente sur la pipette jaugée $h = \pm 0,04 \text{ mL}$.

L'incertitude constructrice sur V_p est donc : $\Delta(V_p) = 0,04 \sqrt{3} = 0,023 \text{ mL}$

L'incertitude de lecture peut être due éventuellement à l'alignement du ménisque avec le trait – erreur de parallaxe – mais si la manipulation est correctement réalisée, cette erreur est négligeable devant les autres incertitudes en jeu, nous n'en avons donc pas tenu compte.

- V_{eq} est mesurée à l'aide de la burette graduée dont l'incertitude constructeur est donnée par l'information présente sur la burette graduée $h = \pm 0,05 \text{ mL}$

- L'incertitude constructrice sur V_{eq} est donc : $\Delta_1(V_{eq}) = 0,005 \sqrt{3} = 0,029 \text{ mL}$

- On remarquera que l'incertitude de lecture pour un instrument à digits comme une burette graduée - digit de $0,1 \text{ mL}$ – est donc : $\Delta_2(V_{eq}) = \frac{0,1}{2 \times \sqrt{3}} = 0,029 \text{ mL}$

- En prenant donc en compte ces deux sources d'incertitude, l'incertitude sur la valeur mesurée est donc : $\Delta(V_e) = (\Delta_1(V_e))^2 + \Delta_2(V_{eq})^2)^{1/2} = 0,041 \text{ mL}$

D'après la loi de composition des incertitudes :

$$\Delta(C)/C = \sqrt{\Delta(EDTA)/C_{EDTA}}^2 + (\Delta(V_p)/V_p)^2 + (\Delta(V_e)/V_e)^2$$

On obtient, $\Delta(C)/C = 0,0295$ soit, $\Delta(C) = 0,0295 \times 3,9 \times 10^{-3} = 0,12 \text{ mmol/L}$

Le résultat de la mesure est donc au final : $C = 3,9 \pm 0,12 \text{ mmol/L}$

En appliquant un coefficient d'élargissement pour une confiance à 95 % ($k = 2$) : $C = 3,9 \pm 0,24 \text{ mmol/L}$.

TP N° 2 :

TITRAGE pH-METRIQUE :

DOSAGE, SUIVI PAR pH-METRIE ET COLORIMETRIE, DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM**I. Principes et objectifs**

Le titrage d'une solution acide (ou basique) consiste à déterminer la **concentration** apportée d'acide (ou de base) dans cette solution. Pour cela, on réalise le titrage d'un volume précis de la solution de concentration inconnue d'acide (ou de base) par une solution de base (ou d'acide), de concentration connue, afin de déterminer l'équivalence.

I.1. Vocabulaire à apprendre et à maîtriser

Dosage : détermination de la concentration ou de la quantité d'un constituant contenu dans une solution.

Titrage : opération qui consiste à verser un volume ou une masse déterminée de réactif dans un volume connu de la solution à doser jusqu'à l'achèvement d'une réaction caractéristique.

En général, on utilise le terme **titrage** pour tout dosage mettant en œuvre une réaction chimique.

La réaction acido-basique mis en jeu doit satisfaire les critères suivants (ainsi que toute réaction utilisée pour un titrage) :

- ✓ Elle doit être **unique** afin qu'une seule relation relie les quantités de réactifs mis en jeu.
- ✓ Elle doit être **quasi-totale** c'est-à-dire quantitative.
- ✓ Elle doit être **rapide** afin que l'équivalence puisse être repérée avec précision dans un bref laps de temps.

L'équivalence est le concept clé pour déterminer la concentration de la solution inconnue.

L'équivalence est l'instant où les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques de la réaction de titrage.

L'équivalence doit être facile à repérer. Pour ce faire, dans ce TP, nous allons **observer la brusque variation du pH** de la solution à l'équivalence.

II. Dosage des polyacides**Introduction**

Les polyacides se caractérisent par différentes fonctions acide-base relâchant successivement les protons lors d'un titrage par une base, selon la valeur des constantes d'acidité. On assistera donc logiquement à différents sauts de pH lors d'un titrage, chaque «

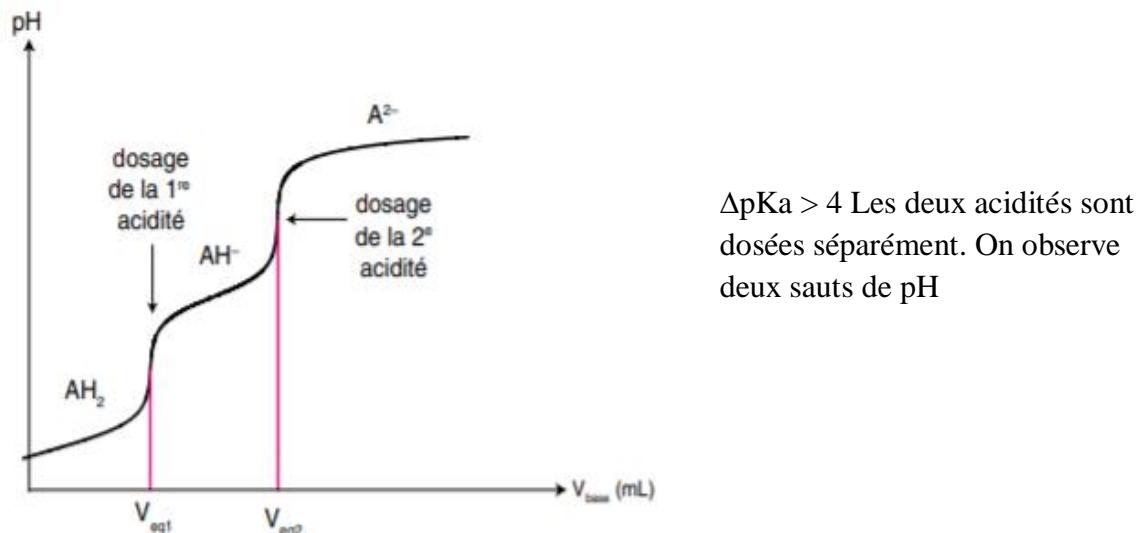
saut » de pH n'est pas toujours visible en fonction de la valeur des constantes d'acidité, de leur proximité, et de la concentration totale en acide. Ce TP a pour objectif d'illustrer ce phénomène.

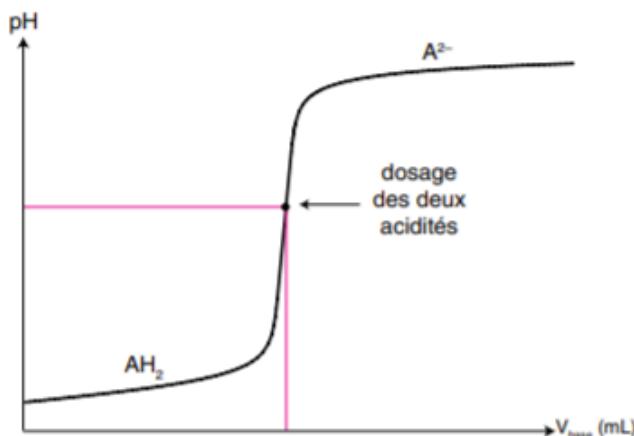
L'acide phosphorique H_3PO_4 possède trois hydrogènes acides (Il s'agit d'un polyacide), dont les trois acidités sont de forces très différentes. Ceux-ci vont être successivement neutralisés par une base forte $NaOH$. La neutralisation va se faire en trois étapes successives. Cette neutralisation peut être suivie par deux méthodes différentes :

- à l'aide d'un indicateur coloré.
- par suivi pH-métrique.

Ce dosage sera fait de deux façons différentes. En effet, le premier dosage de l'acide par la soude permet de constater qu'on ne peut pas déterminer la troisième acidité de l'acide phosphorique. Le deuxième dosage montrera qu'en présence d'ions Ag^+ cette détermination devient possible.

Ainsi, deux acidités d'un polyacide pourront être dosées séparément (sauts de pH distincts) si la différence de pK_a est au moins égale à 4. Sinon, les deux acidités seront dosées en même temps et un unique saut de pH sera observé.





$\Delta pK_a < 4$ Les deux acidités sont dosées conjointement. On observe un seul saut de pH

II.1. Premier dosage

a) Principe:

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide minéral capable de céder trois protons en formant successivement trois bases conjuguées : dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$, hydrogénophosphate HPO_4^{2-} et orthophosphate PO_4^{3-} , avec les constantes d'équilibres suivantes :



Dans les conditions de ce dosage seules les deux premières acidités sont observables.

b) Mode opératoire:

- Étalonner le pH-mètre à l'aide de 2 solutions tampons: pH=7 et pH=4. Avec la solution de pH = 7 régler le pH-mètre en agissant sur le bouton "tarage"; avec la solution de pH = 4 régler en agissant sur le bouton "échelle". Rincer ensuite soigneusement l'électrode combinée (à l'eau). Ne pas l'essuyer pour éviter sa déshydratation.
- Introduire dans un bêcher de 100 mL un volume $V_A = 20$ mL de solution d'acide phosphorique, prélevé avec une pipette. Ajouter exactement 40 mL d'eau distillée et le barreau aimanté.
- Mettre en place les électrodes de pH bien propres.
- Remplir la burette de 25 mL avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration bien connue 0,1 mol/L.
- Mettre l'électrode dans le bêcher.

- Verser la soude (jusqu'à 25 mL) en agitant régulièrement et en notant le pH pour chaque volume versé. On versera mL par mL au départ et on rapprochera les points au voisinage des "sauts" de pH. On obtient une meilleure mesure si l'agitation est stoppée pendant la lecture du pH.

c) Analyse et exploitation

- Tracer la courbe $pH = f(V_B)$ avec V_B = volume versé croissant par mL.
- Déterminer les volumes équivalents V_{EQ1} et V_{EQ2} en utilisant la méthode de la tangent et en utilisant la méthode de la dérivée qui consiste à tracer la courbe $d\text{pH}/dV_B$
- En déduire la concentration inconnue de l'acide phosphorique
- Pour les cas suivants: Avant l'équivalence 1, après l'équivalence 1, avant l'équivalence 2, après l'équivalence 2, écrire les réactions mises en jeu. Quelles espèces sont présentes à l'équivalence 1 et à l'équivalence 2 dans le bécher ?
- Calculer le pH de la solution à la première demi-équivalence et comparer à la valeur expérimentale.

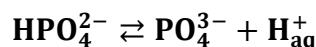
d) Questions particulières:

Comment peut-on voir sur la courbe de dosage si l'acide est faiblement dissocié ? Pour quel volume pourra-t-on estimer pK_2 à l'aide de la courbe ?

II.2. Deuxième dosage

a) Principe:

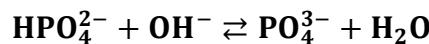
La troisième acidité de l'acide phosphorique est très faible, la réaction:



Est peu avancée. En ajoutant des ions Ag^+ dans le milieu on obtient un précipité jaune de Ag_3PO_4 selon le bilan:

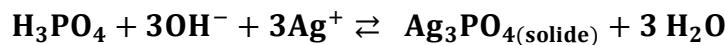


Cette réaction est totale dans les conditions du TP. Par conséquent la réaction:



Qui habituellement n'est pas totale est déplacée dans le sens de la disparition des HPO_4^{2-} cela entraîne un déplacement en cascade des réactions acido-basiques des couples de l'acide phosphorique et a pour conséquence que le dosage est équivalent à celui d'un acide fort de concentration triple de celle de l'acide phosphorique.

Le bilan du dosage est donc le suivant:



b) Mode opératoire:

- Dans un bêcher de 200 mL, préparer une solution avec: 20 mL d'acide phosphorique de concentration 0,02 M prélevés à la pipette et 30 mL de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration 0,05 mol. L^{-1} prélevés à l'éprouvette.
- Remplir la burette de 25mL avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,10 M.
- Mettre les électrodes dans le bêcher ainsi que le barreau aimanté.
- Verser la soude (jusqu'à 25 mL) en agitant régulièrement et en notant le pH pour chaque volume versé. On versera mL par mL au départ et on rapprochera les points 3 mL avant l'équivalence attendue. Bien attendre la stabilisation du pH après chaque addition de soude. Après l'équivalence, on voit se superposer à la couleur jaune du précipité de phosphate d'argent une teinte marron révélant la formation du précipité d'hydroxyde d'argent AgOH .

c) Questions particulières:

- Quel devrait être le volume V_3 à l'équivalence en fonction de V_1 (ou de V_2) ?
- On peut s'attendre à un « saut » de pH plus net que précédemment. Pourquoi ? Qu'est-ce qui limitent en réalité les valeurs du pH obtenues après l'équivalence ?
- Justifier l'utilisation de l'éprouvette pour mesurer le volume de solution de nitrate d'argent.

TP N° 3 :
DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE :
TITRAGE D'UNE SOLUTION DE DESTOP

Le principal objectif de ce TP est la réalisation et la compréhension de toutes les étapes inhérentes à un dosage par conductimétrie. Cependant, avant d'exposer la partie expérimentale, on commencera dans un premier temps, par rappeler quelques notions élémentaires indispensables afin d'appréhender le principe des phénomènes électriques se produisant au sein des électrolytes.

I. Rappels théoriques

I.1. Conductivité molaire ionique

Sous l'effet d'un champ électrique, les ions d'un électrolyte se déplacent plus au moins facilement. Cette mobilité dépend, entre autre, de la taille de l'ion, de sa charge, de la température et du solvant utilisé. La conductivité de la solution s'écrit comme une somme des conductivités de chaque espèce ionique, soit :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n |Z_i| * \lambda_i * C_i \quad (1)$$

C'est la loi de Kohlrausch. La conductivité molaire ionique, λ_i (S.m²/mol) varie avec la température, le solvant considérée et la concentration de l'espèce ionique. Cela rend très difficile d'exploiter les résultats de la mesure. Toutefois, en travaillant avec des solutions diluées, λ_i est supposée peu différente de sa valeur extrapolée à dilution infinie.

$$\lambda_i^0 = \lim_{c_i \rightarrow 0} \lambda_i \Rightarrow \sigma \approx \sum_{i=1}^n |Z_i| * \lambda_i^0 * C_i$$

Avec, λ_i^0 est la conductivité molaire ionique à dilution infinie de l'espèce ionique. On remarque que, dans la loi de Kohlrausch, les concentrations sont exprimées en mol/m³ et non en mol/L, comme habituellement. La conversion est toutefois simple, il suffit de savoir que 1m³=10³L. Ainsi, on retiendra : 1 mol/L = 10³ mol/m³ ou bien 1 mol/m³ = 10⁻³ mol/L et retrouve ainsi la formule

$$\sigma \approx 10^3 \sum_{i=1}^n |Z_i| * \lambda_i^0 * C_i$$

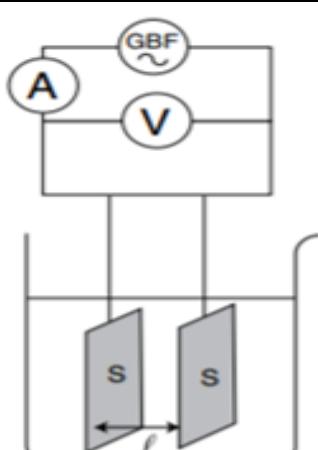
Les valeurs de λ_i^0 sont tabulées, en voici quelques valeurs indiquées à 25 °C.

Tableau 1 : Les valeurs de λ_i^0 de quelques espèces ioniques à 25 °C

Cations	λ_i^0 (mSm ² /mol)	Anions	λ_i^0 (mSm ² /mol)
H_3O^+	34,98	OH^-	19,92
Na^+	5,01	Cl^-	7,63
NH_4^+	7,34	HSO_4^-	7,90
Ba^{2+}	6,36	CH_3COO^-	4,09
Li^+	3,87	HC_2O_4^-	7,42
K^+	7,35	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	4,00
Ca^{2+}	5,90	SO_4^{2-}	8,00

Le principe de base des mesures de conductivité consiste à imposer une tension constante (en Volt, au moyen d'un courant alternatif) aux bornes des deux plaques. Ensuite, le conductimètre mesure les variations de l'intensité du courant électrique (en Ampère) circulant entre les deux plaques et calcule ainsi la conductivité (voir le TP).

I.2. Ce qu'il faut retenir : Une cellule conductimétrique est constituée de deux plaques métalliques (platine) parallèles, de surfaces S et distantes d'une longueur l. Deux montages sont réalisables pour mesurer la conductance (G) d'une solution :

Montage avec multimètre	Montage avec conductimètre
	
<ul style="list-style-type: none"> La mesure d'U_{AB} et I permet de calculer G puis σ 	<ul style="list-style-type: none"> Rincer la cellule entre chaque mesure avec de l'eau distillée puis la sécher avec du papier Joseph. Ne pas frotter à l'intérieur de la cellule conductimétrique.

La conductivité est souvent utilisée lors des dosages, la solution titrée devant contenir des ions. Afin de déterminer le volume à l'équivalence, il est pratique de tracer $\sigma = f(V_{\text{versé}})$. Si le volume de solution dosée est très grand devant le volume de réactif titrant, on obtient alors deux droites.

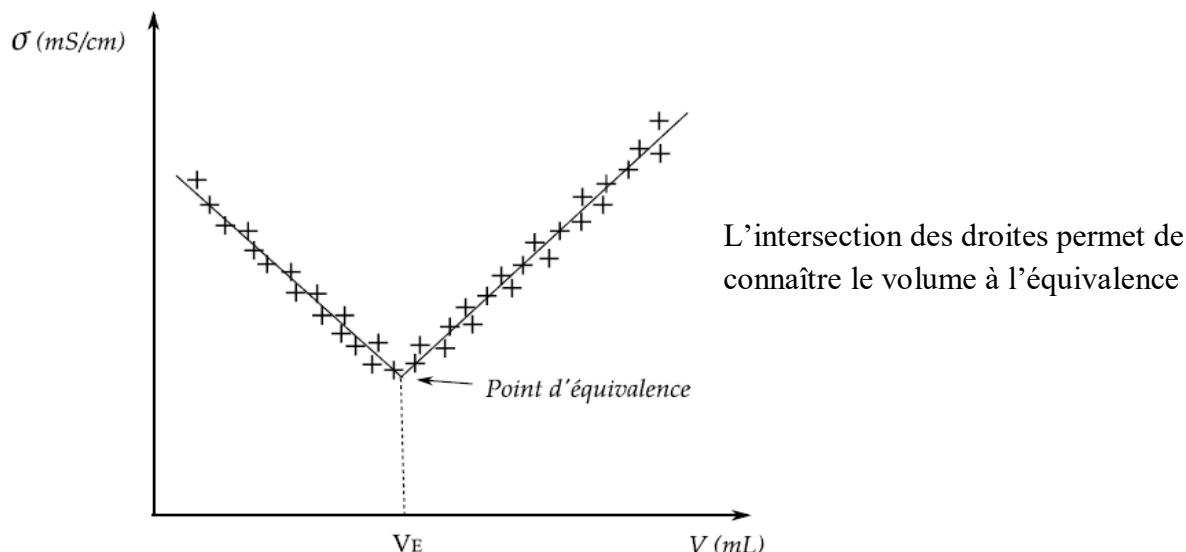


Figure 1: Allure de la conductivité en fonction du volume versé lors d'un dosage.

Grandeur	Symbol	Unité	Relations
Resistance	R	Ω (Ohm)	Loi d'Ohm $U_{AB} = R \cdot I$ $\left\{ \begin{array}{l} I: \text{Intensité du courant (A)} \\ U_{AB}: \text{Tension aux bornes des plaques (V)} \end{array} \right.$
Conductance	G	S (Siemens)	$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U_{AB}}$ $G = \sigma \cdot \frac{S}{l}$ $\left\{ \begin{array}{l} S: \text{surface des plaques (m}^2\text{)} \\ l: \text{distance entre les deux plaques (m)} \end{array} \right.$ G dépend de la température et de la nature des ions et de leurs concentrations respectives
Conductivité	σ	S (Siemens)	$\sigma = \sum_i \lambda_i * [X_i]$ $[X_i]: \text{Concentration molaire de l'ion (mol.l)}$
Conductivité Molaire Ionique	λ	S.m².mol⁻¹	Les valeurs des λ de tous les ions sont regroupées dans le tables Les valeurs de $\lambda_{[H_3O^+]}$ et $\lambda_{[HO^-]}$ sont beaucoup plus grands que $\lambda_{[\text{solution}]}$ $\lambda_{[H_3O^+]} = 349.8 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ à 25°C $\lambda_{[HO^-]} = 198.3 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ à 25°C

II. Titrage d'une solution de DESTOP par conductimètre

II.1. Objectifs :

Effectuer un titrage d'un produit de la vie courante par conductimètre afin de vérifier les indications données par le fabricant.

Données:

- ✓ Sur l'étiquette d'un flacon de DESTOP, on peut lire « DESTOP, Déboucheur Surpuissant, Danger, produit corrosif, contient de l'hydroxyde de sodium (soude caustique) solution à 20 % ».
- ✓ La solution de DESTOP a une densité de 1,22.
- ✓ $M_{(NaOH)} = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

La solution commerciale DESTOP est trop concentrée pour être dosée directement, il est nécessaire de la diluer. La solution diluée, notée S_B , a été préparée en diluant 100 fois la solution commercial.

II.2. Préparation du dispositif expérimental

- Rincer la burette graduée avec de l'eau distillée puis avec la solution d'acide chlorhydrique S_A de concentration en soluté apporté $C_A = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Remplir la burette avec S_A , veiller à ce qu'il n'y ait aucune bulle d'air sous le robinet.
- Prélever un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de DESTOP diluée S_B , introduire cette solution S_B dans le bêcher de 250 mL, ajouter environ 100 mL d'eau distillée dans le bêcher.
- Mettre le barreau aimanté dans le bêcher et placer ce dernier sur l'agitateur magnétique. Placer la burette au dessus de bêcher.
- Rincer la sonde du conductimètre avec de l'eau distillée (au dessus d'un bêcher poubelle), essuyer délicatement la sonde, la placer dans le bêcher de façon à ce que le trou de la sonde soit totalement immergé mais à une hauteur telle que le barreau en tournant ne frappe pas la sonde.
- Régler la température du conductimètre à la température des solutions.
 - Justifier l'utilisation des gants et des lunettes.
 - Faire un schéma annoté du dispositif expérimental. Préciser le nom des matériels utilisés pour prélever S_B et pour introduire l'eau distillée.

II.3. Mesures

La solution S_A sera versée millilitre par millilitre, ce volume versé sera noté V . Après chaque ajout, il faudra mettre sous agitation puis **arrêter l'agitation** avant chaque mesure. On choisira le calibre le plus adapté.

- Reporter les valeurs mesurées dans un tableau pour $0 < V_A < 25$ mL.
- Tracer le graphe de $\sigma = f(V_A)$. Optimiser les échelles de façon à ce que la courbe recouvre la totalité de la feuille prise horizontalement. Ne pas relier les points.

II.4. Exploitation des résultats

Lorsque l'on verse la solution titrante, une réaction chimique se produit dans le mélange réactionnel.

S_A est une solution d'acide chlorhydrique, S_B est une solution d'hydroxyde de sodium.

- a) Quels sont les ions présents dans la solution d'acide chlorhydrique et dans la solution de d'hydroxyde de sodium ?
- b) Etablir l'équation de la réaction se produisant lors du titrage sachant qu'il s'agit d'une réaction.
- c) Parmi les 4 ions mis en jeu, quels sont les deux ions ayant la plus grande conductivité molaire ionique ?

II.4.1. Etude de la première partie du titrage (avant l'équivalence)

- a) Préciser le nom du réactif limitant.
- b) Pour chacun des 4 ions à priori présents dans le MR, préciser l'évolution de sa quantité de matière présente dans le MR au cours du titrage. En déduire quelle serait l'influence de cette évolution sur la conductivité du MR.

II.4.2. Etude de la deuxième partie du titrage (après l'équivalence)

Mêmes questions

II.4.3. Dilution

Il faut noter que, en plus de la réaction, une dilution du mélange réactionnel se produit. La dilution a donc une influence sur la forme de la courbe de titrage. Quelle précaution a-t-on prise pour que le phénomène de dilution du MR au cours du titrage soit négligeable et qu'il n'ait finalement qu'une faible influence sur la forme de la courbe ?

II.4.4. Détermination de la concentration C_{exp} en hydroxyde de sodium de la solution commerciale

- a) Le graphique présente 2 parties linéarisables (les points expérimentaux sont pratiquement alignés).

Modéliser la partie rectiligne correspondant à la fin de la première partie de la courbe par une droite. Modéliser la partie rectiligne correspondant au début de la deuxième partie de la courbe par une autre droite.

A l'intersection des 2 droites, se situe le point d'équivalence qui correspond à la conductivité minimale du mélange.

Pour quelle valeur, notée $V_{A(E)}$ de V_A ces droites se coupent-elles? $V_{A(E)}$ est appelé le volume équivalent.

- b) Construire un tableau d'avancement associé à la réaction de titrage à l'équivalence.
- c) Donner une définition de l'équivalence.
- d) Etablir une relation, à l'équivalence, entre les quantités de réactifs apportés.
- e) Ecrire une relation liant la concentration C_A , le volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence $V_{A(E)}$, la concentration C_B de la solution de DESTOP diluée S_B et V_B .
- f) Calculer la concentration C_B en soluté apporté dans la solution diluée S_B puis la concentration C_{exp} en soluté apporté dans la solution commerciale de DESTOP.
- g) Les résultats sont-ils en accord avec les indications de l'étiquette?

Aide: Calculer la concentration théorique $C_{théo}$ en hydroxyde de sodium de la solution commerciale avec les indications de l'étiquette (pourcentage massique en hydroxyde de sodium = 20 % et $d = 1,22$) et comparer avec C_{exp} .

TP N° 4 :

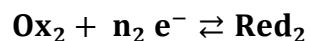
DOSAGE POTENTIOMETRIQUE:
DOSAGE PAR POTENTIOMETRIE D'UNE SOLUTION DE
PERMANGANATE DE POTASSIUM

I. Généralités

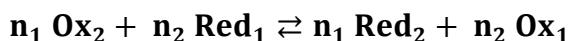
Les réactions d'oxydoréduction mettent en jeu des transferts d'électrons. Ces réactions sont mises à profit pour doser les solutions oxydantes ou réductrices.

- Un oxydant est un corps susceptible de fixer les électrons
- Un réducteur est un corps susceptible de fournir des électrons

Un couple oxydant réducteur ou couple redox est défini par les 2 formes, oxydées et réduites, d'un même corps. Considérons une solution contenant une espèce réductrice (Red_1) dont le dosage est réalisé à 25 °C par ajout d'une espèce oxydante (Ox_2). On peut déterminer les deux couples redox mis en jeu et les demi-équations redox associées.



La réaction globale servant de support au dosage est la somme des deux demi-équations.



La réaction se fait dans le sens (1) si l'oxydant **1** est plus oxydant que l'oxydant **2** ou si le réducteur **2** est plus réducteur que le réducteur **1**.

Le potentiel de la solution est suivi par la mesure de différence de potentiel entre 2 électrodes : une électrode de platine et une électrode de référence (de potentiel fixe).

L'électrode indicatrice de platine, prend le potentiel du couple redox en solution.

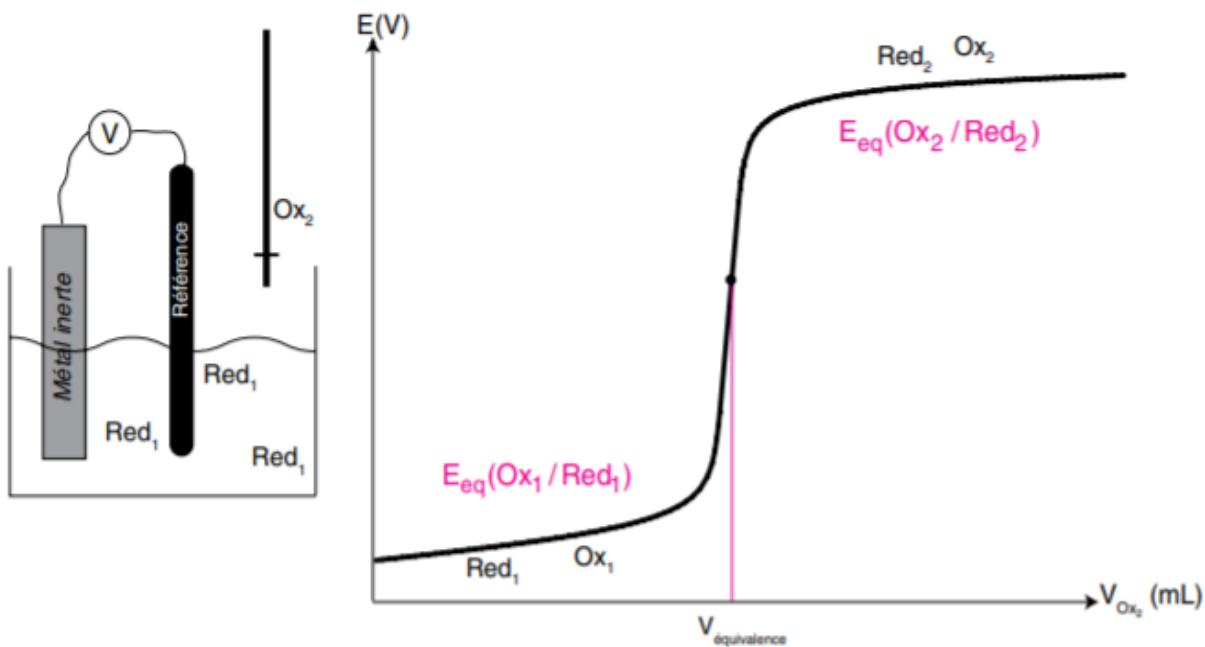
D'après la relation de Nernst, le potentiel de cette électrode peut s'écrire :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Où E^0 est le potentiel standard du couple considéré.

II. Mesure du potentiel

Au cours du dosage, le potentiel doit être mesuré en constituant une électrode. Durant le dosage, les deux espèces redox d'un même couple étant présentes en solution, on peut réaliser une électrode de troisième espèce. Le potentiel sera mesuré entre cette électrode (fil de platine plongeant dans la solution) et une électrode de référence dont le potentiel est constant.



III. Principe

La potentiométrie est couramment utilisée pour mesurer des concentrations, pour repérer des équivalences de titrage ou pour déterminer des constantes physicochimiques.

Pour d'un titrage, on mesure la différence de potentiel (ΔE) entre le potentiel de la solution qui varie en fonction des concentrations et le potentiel d'une électrode de référence qui reste constant durant le dosage:

- Le potentiel de la solution sera donné ici par une électrode de mesure inerte de platine
- L'électrode de référence utilisée ici sera une électrode au calomel saturée dont le potentiel est de 0,245 V (à 25 °C, par rapport à ENH).

En général, on utilise une **électrode combinée** qui incluent l'électrode de référence et l'électrode de mesure dans une seule électrode

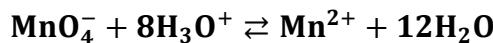
ΔE est mesuré grâce à un voltmètre, le point équivalent correspond au point d'inflexion de la courbe décrivant ΔE en fonction du volume de solution versée. (Changement de concavité de la courbe)

Il a noté que:

- Le volume équivalent peut être déterminé grâce à la méthode des tangentes.
- La loi de Nernst permet de retrouver des potentiels standards de couple redox à partir de la courbe de dosage.

Exemple : soit le dosage d'une solution de fer ferreux par le permanganate de potassium.

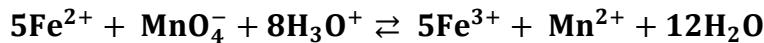
En milieu acide, l'ion permanganate est très oxydant. En présence d'un réducteur, l'ion MnO_4^- est réduit à l'état de Mn^{2+} selon la réaction.



Si l'ion réducteur employé est Fe^{2+} , celui-ci va être oxydé à l'état de Fe^{3+} :



La réaction d'oxydo-réduction globale est donc :



Au début du dosage, dès que l'on introduit la solution de permanganate dans la solution de fer ferreux, la réaction d'oxydo-réduction se produit, tous les ions permanganate sont réduits à l'état Mn^{2+} .

L'électrode indicatrice prend le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de potentiel standard E_1^0

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Au point équivalent, lorsque tous les ions Fe^{2+} ont été oxydés en Fe^{3+} , le potentiel de l'électrode indicatrice peut être exprimé soit par le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, soit par le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ de potentiel standard E_2^0 .

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Après le point équivalent, il n'y a plus d'ions Fe^{2+} en solution, le potentiel de l'électrode de platine est celui du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

$$E = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Ainsi, la demi-équivalence et la double équivalence permettent de calculer les potentiels standards des deux couples.

III. Manipulation

III.1. Préparation d'une solution titrante par dissolution

La solution titrant sera préparé à partir de sel de MOHR: $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

a) Etablir l'équation de dissolution de sel de MOHR.

b) En déduire la masse de sel à peser pour préparer 250,0 mL de solution étalon de concentration en fer II à 0,005 mol.L⁻¹. Préparez la solution.

III.2. Dosage potentiométrique d'une solution de permanganate de potassium

Préparer la burette avec la solution titrante préparée.

Dans un bécher, introduire 10mL de solution de permanganate de potassium et 10 mL d'acide sulfurique molaire. ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$).

Disposer l'électrode combinée, régler le voltmètre (calibre, zéro...)

Réaliser le dosage. Dresser un tableau de mesures. Tracer la courbe décrivant ΔE en fonction du volume de solution versée.

- a) Établir l'équation du dosage.
- b) Déterminer la concentration en ion permanganate.
- c) Expliquer la méthode qui permet à partir de la courbe de dosage potentiométrique de déterminer les potentiels standard des couples potentiels redox mis en jeu.

TP N° 05 :**DOSAGE D'UN MELANGE D'ACIDE PAR UNE BASE FORTE PAR :
COLORIMETRIE, CONDUCTIMETRIE ET POTENTIOMETRIE****I. Objectifs :**

- Doser un mélange d'acides (HCl et CH₃COOH) par une solution de titre connu de soude (NaOH)
- Utiliser des techniques potentiométrique, conductimétrique et colorimétrique pour déterminer les points équivalents.

II. Matériels et Réactifs :

- Burette graduée, pipettes graduées, éprouvette, pH mètre et ses électrodes, conductimètre et sa cellule, agitateur magnétique et barreau aimanté, 03 fioles jaugées de 100 ml, 03 bêchers de 250 ml.
- Solution concentrée de HCl, solution concentrée d'acide acétique CH₃COOH, NaOH solide, phénolphtaléine.

III. Mode Opératoire :

- Etalonner le pH-mètre avec des solutions étalons de pH = 4 et 7 et le conductimètre avec une solution étalon de KCl (0,1 M).
- Remplir la burette avec une solution de NaOH (0,2 M).
- Diluer 100 fois un volume de 1 ml de HCl concentré dans une fiole convenable (solution1).
- Diluer 100 fois un volume de 10 ml de CH₃COOH concentré dans une fiole convenable (solution2).
- Mettre dans un bêcher de 250 ml : un volume de 1 ml de la solution 1, 2 ml de la solution 2 et 170 ml d'eau distillée.
- Mettre 2 ou 3 gouttes de phénolphtaléine.
- Plonger l'électrode du pH-mètre et la cellule conductimétrique dans le bêcher.
- Titrer avec la solution de NaOH jusqu'au virage de l'indicateur coloré du transparent au rose (ajouter 0,1 ml par 0,1 ml).
- Continuer le titrage en versant des volumes de 0,5 ml jusqu'à des valeurs presque constantes de pH.

REMARQUE : Les dosages colorimétrique, conductimétrique et pH-métrique se font en même temps.

IV. Interprétations et calculs

- 1) Tracer les deux courbes $pH = f(V)$ et $G = f(V)$, les interpréter
- 2) Ecrire les réactions de NaOH, HCl et CH_3COOH avec l'eau en calculant leurs constantes d'équilibre.
- 3) Ecrire les réactions de dosage mises en jeu, calculer les constantes d'équilibre. Sont-elles totales ? justifier.
- 4) Déterminer la concentration de la solution de HCl (solution 1) et la concentration de CH_3COOH (solution 2).
 - a) A partir de courbe pH.
 - b) A partir de la courbe G.
- 5-a) Estimer les incertitudes commises sur les concentrations calculées et les volumes à l'équivalence.
- 5-b) présenter les résultats expérimentaux des concentrations et des volumes à l'équivalence en se basant sur les valeurs de leurs incertitudes.

TP N° 06 :**DOSAGE COMPLEXOMETRIQUE : DURETE D'UNE EAU MINERALE****I. Objectif**

- Découvrir un autre type de dosage,
- Prendre conscience de l'existence de critères auxquels doit répondre une eau potable.

A – Introduction :

Une eau est dite "dure" ou "calcaire" lorsqu'elle est riche en sels de calcium et de magnésium ; c'est le cas des eaux ayant traversé des roches calcaires.

En termes chimiques, le calcaire est un carbonate de calcium, c'est-à-dire un composé de l'ion calcium (Ca^{2+}) et de l'ion carbonate (CO_3^{2-}). La molécule finale, électriquement neutre est donc composée d'ions calcium (chargés en positif) et d'ions carbonates (chargés en négatif).

La dureté s'exprime par le titre hydrotimétrique (TH) mesuré en degrés français ($^{\circ}\text{F}$).

➤ Quelle unité utilise-t-on ?

Un degré français ou **titre hydrotimétrique** (TH) correspond à 4 mg/l de calcium ou à 2,4 mg/l de magnésium ou 10 mg de calcaire. Plus le TH est élevé, plus l'eau est "dure" ou "calcaire".

Les eaux sont classées en fonction de leur TH :

- ✓ 0 à 6 degrés = eau très douce
- ✓ 6 à 15 degrés = eau douce
- ✓ 15 à 30 degrés = eau moyennement dure
- ✓ > 30 degrés = eau dure.

B - Etude qualitative**Matériel nécessaire :**

- eau distillée
- eau(x) à tester
- tubes à essai
- solution alcoolique de savon

Mode opératoire :

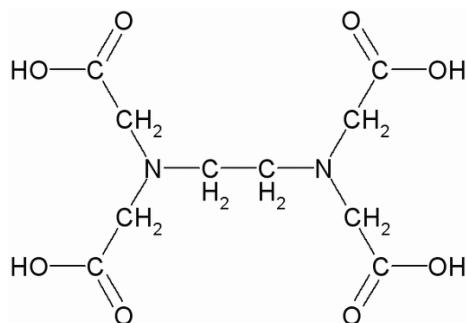
- ✓ Dans un tube témoin, verser 10 ml d'eau distillée et dans un autre tube 10 ml de l'eau à analyser.
- ✓ Rajouter dans chaque tube 5 gouttes de solution alcoolique de savon.

- ✓ Secouer énergiquement les tubes de la même manière en les bouchant avec le pouce et en utilisant les deux mains.
- ✓ Mesurer la hauteur de la colonne de mousse formée.
- ✓ Évaluer grâce à la quantité de mousse formée, la dureté de l'eau par rapport à celle de l'eau distillée.

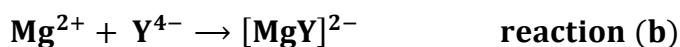
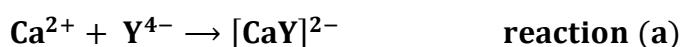
C- Etude quantitative

Dans l'eau, les principales substances dissoutes sont des gaz : dioxygène et dioxyde de carbone, et des ions sodium, potassium, magnésium, calcium, hydronium, chlorure, hydroxyde, sulfate, hydrogénocarbonate, nitrate et hydrogénophosphate. On se propose ici de déterminer les duretés totale, permanente, calcique et magnésienne d'une eau minérale par un dosage complexométrique en utilisant l'E.D.T.A.

L'E.D.T.A., ou acide **éthylène diamine tétraacétique**, est noté pour plus de commodité H_4Y . L'anion Y^{4-} est un ion complexe qui donne, avec de nombreux cations, des composés stables.



Les réactions de complexation s'écrivent



Pour que ces réactions puissent être utilisées pour le dosage de ces ions (on les dosera ensemble), il faut procéder dans des conditions opératoires précises :

- ✓ il faut effectuer la réaction dans une solution de pH très voisin de 10.
- ✓ l'équivalence n'est pas directement repérable par un changement d'aspect du milieu (les réactifs ainsi que les produits formés sont **incolores**) ; le virage d'un indicateur coloré (le N.E.T.) **du rose au bleu 'pur'** indiquera la fin des réactions de dosage.

Liste du matériel	Liste des produits
<ul style="list-style-type: none"> ➤ 2 béchers de 250 ➤ 2 éprouvettes de 100 mL ➤ Burette de 25 mL + support ➤ pipette de 10 mL + pipette de 20 mL ➤ Verre à pied ➤ Agitateur magnétique et barreau aimanté ➤ Plaque chauffante ➤ Balance ➤ Système de filtration : erlenmeyer, entonnoir, papier filtre ➤ Principe de dosage 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Eau de Contrex ➤ Solution de soude C ~ 2,5 mol/L ➤ Solution d'oxalate d'ammonium à 2 % (20 g/L) ➤ Tampon ammoniacal à pH ~ 10 ➤ Solution d'EDTA à C ~ 10 mmol/L ➤ NET ➤ Patton et Reeder ➤ Papier p ➤ Solution de MgY²⁻

Dureté totale. Concentration totale en ions calcium et magnésium. S'effectue par un dosage par l'EDTA à pH =10 en utilisant le NET comme indicateur.

Dureté permanente. Concentration en ions calcium et magnésium après précipitation des carbonates. Le dosage s'effectue comme précédemment après une ébullition prolongée et filtration.

Dureté calcique. Concentration en ions calcium. S'effectue par un dosage par l'EDTA à pH > 12, pour faire précipiter l'hydroxyde de magnésium, et en utilisant Patton et Reeder comme indicateur.

Dureté magnésienne. Concentration en ions magnésium. S'effectue par un dosage par l'EDTA à pH=10, après avoir fait précipité l'oxalate de calcium et filtré, et en utilisant le NET comme indicateur.

❖ Mode opératoire

Placer dans un bécher de 250 mL, la prise d'essai de 25 mL d'eau de minérale. Placer le bécher sur une plaque chauffante et porter à ébullition pendant 20 min. Laisser refroidir.

Filtrer sur un erlenmeyer (bien égoutter mais ne pas rincer).

Ajouter dans l'erlenmeyer (filtrat) 5 mL de tampon à pH = 10, m = 0,2 g de NET (une petite pointe de spatule), 10 gouttes de solution de MgY²⁻, et effectuer le dosage.

Détermination de la dureté totale

Réaliser le dosage dans un bécher de 250 mL, dans lequel on verse la prise d'essai de 10 mL d'eau minérale, 10 mL de solution tampon à pH = 10, m = 0,2 g de NET (une petite pointe de spatule) et 10 gouttes de solution de MgY²⁻.

Détermination de la dureté permanente

Placer dans un bécher de 250 mL, la prise d'essai de 25 mL d'eau minérale. Placer le bécher sur une plaque chauffante et porter à ébullition pendant 20 min. Laisser refroidir. Filtrer sur un erlenmeyer (bien égoutter mais ne pas rincer).

Détermination de la dureté calcique

Réaliser le dosage dans un bécher de 250 mL, dans lequel on verse la prise d'essai de 10 mL d'eau minérale, 2 mL de solution de soude à 2,5 mol/L (vérifier que $\text{pH} > 12$), $m = 0,1$ g de PR (une petite pointe de spatule).

Détermination de la dureté magnésienne

Placer dans un bécher de 250 mL, la prise d'essai de 25 mL d'eau minérale, 2 mL de solution d'oxalate d'ammonium à 2%. Agiter et attendre quelques minutes. Filtrer sur un erlenmeyer (bien égoutter mais ne pas rincer). Ajouter dans l'rlenmeyer (filtrat) 5 mL de tampon à $\text{pH} = 10$, $m = 0,2$ g de NET (une petite pointe de spatule), 10 gouttes de solution de MgY^{2-} , et effectuer le dosage.

D- Interprétations et calculs :

- 1) Donner la formule chimique de l'acide éthyléne diamine tétraacétique (H_4Y) en écrivant ses réactions avec l'eau (citer les constantes d'acidité K_a).
- 2) Ecrire la réaction d'obtention de l'ion Y^{4-} et calculer sa constante (réaction de H_4Y avec NaOH).
- 3) Ecrire la réaction d'obtention de l'ion H_2Y^{4-} et calculer sa constante (réaction de H_4Y avec NaOH).
- 4) Calculer la constante d'équilibre de la réaction de dosage de l'ion Ca^{2+} par H_2Y^{2-} est elle totale ?
- 5) Pourquoi on manipule à $\text{pH} = 10$?
- 6) Evaluer les trois sortes de dureté de l'eau minérale (ou de robinet) en °f en comparant avec ceux de l'étiquette.
- 7) a) Déterminer l'incertitude sur les valeurs des 3duretés.
b) Présenter les résultats expérimentaux des 3duretés en se basant sur les valeurs de leur incertitudes.

TP N° 07 :

TITRAGE ALCALIMETRIQUE: DETERMINATION DE L'ALCALINITE D'UNE EAU MINERALE

I. Introduction

Les eaux minérales contiennent de nombreuses espèces chimiques dissoutes. Ces eaux minérales sont particulièrement riches en ions carbonate de formule CO_3^{2-} et d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^{-} (aq) appelés très souvent ions « bicarbonate ».

➤ On donne les valeurs de quelques pK_a de couples acido-basiques :

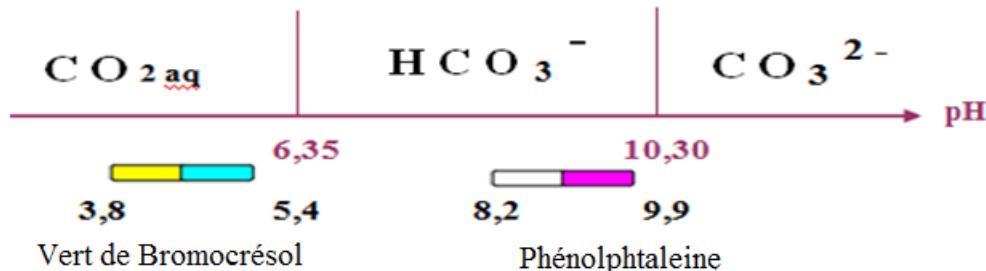
Pour le couple ($\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$) : $\text{pK}_{\text{a}1} = 0$

Pour le couple ($\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$) : $\text{pK}_{\text{a}2} = 14$

Pour le couple ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$) : $\text{pK}_{\text{a}3} = 6,3$

Pour le couple ($\text{HCO}_3^- / \text{O}_3^{2-}$) : $\text{pK}_{\text{a}4} = 10,3$

➤ On établit le diagramme de prédominance des trois espèces en y ajoutant les zones de virage des indicateurs colorés : vert de bromocrésol (encore nommé B.C.R ou bromocrésol-rhodamine) et de la phénolphtaléine.



Conclusion : On peut, par conséquent, considérer qu'une eau dont le pH est grand ($\text{pH} > 10,3$) contient essentiellement des ions carbonate et qu'une solution dont le pH est compris entre 6,5 et 10,3 ne contient presque pas d'ions carbonate mais seulement des ions hydrogénocarbonate. L'alcalinité d'une eau est dosée par un **acide fort**. **par convention, on exprime le T.A (Titre Alcalimétrique) et le T.A.C (Titre Alcalimétrique Complet)** en degrés $^{\circ}\text{F}$ (Français).

II. Définitions

II.1. Titre alcalimétrique (T.A.) : C'est le volume d'acide fort à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de phénolphtaléine exprimé en ml. Le titre alcalimétrique d'une eau mesure, essentiellement, la concentration en ions carbonate.

Si celle-ci est très faible, le titre alcalimétrique est nul. Noter que c'est toujours le cas pour une solution de $\text{pH} < 8,2$.

II.2. Titre alcalimétrique complet (T.A.C.) : C'est le volume d'acide fort à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de bromocrésol-rhodamine (encore appelé vert de bromocrésol) , exprimé en mL.

Le titre alcalimétrique complet d'une eau mesure la concentration en ions hydrogénocarbonate (et carbonate si ceux-ci sont présents).

III. Protocole opératoire et résultats :

1°) Préliminaires :

Qu'observe-t-on lorsqu'on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine à l'eau minérale ? Connaissant la zone de virage de cet indicateur coloré, que peut-on en déduire quand au pH de l'eau minérale ?

Cette expérience nous permet-elle de déterminer la concentration en ion carbonate de cette eau ? En déduire le titre alcalimétrique (T.A.) de cette eau.

Qu'observe-t-on lorsqu'on ajoute quelques gouttes de vert de bromocrésol à l'eau minérale? Que peut-on dire de la concentration en ions « bicarbonate » ?

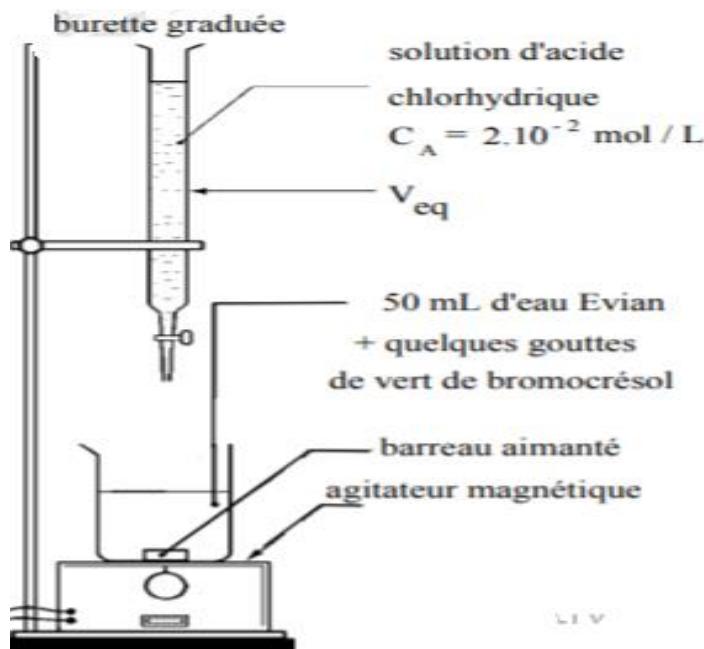
2°) Détermination expérimentale du T.A.C. de l'eau minérale :

Pour effectuer le dosage alcalimétrique, on prélève $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'eau minérale que l'on titre par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de vert de bromocrésol. Exprimé en mL.

Le titre alcalimétrique complet d'une eau mesure la concentration en ions hydrogénocarbonate (et carbonate si ceux-ci sont présents).

On obtient ainsi la courbe donnant le pH en fonction de V_a , volume d'acide versé, et celle de sa dérivée $dV_a/dpH = f(V_a)$.

Le schéma du dispositif est représenté ci-contre.



Après un dosage rapide, réaliser un dosage précis.

- 2.1. Ecrire l'équation de la réaction utilisée pour le titrage.
- 2.2. Calculer n_a la quantité d'ions $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ introduite lorsque $V_a = 14,0 \text{ mL}$. Evaluer n_a la quantité d'ions $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ restant dans le volume total du mélange réactionnel. Justifier l'utilisation de cette réaction pour réaliser un dosage.
- 2.3. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- 2.4. Justifier le choix du vert de bromocrésol comme indicateur coloré.
- 2.5. Déterminer la concentration molaire C des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.
- 2.5 Déterminer la concentration massique T des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.
- 2.7. Déterminer le TAC de cette eau minérale.

TP N° 08 :

DOSAGE PAR PRECIPITATION : DOSAGE DES IONS CHLORURE

PAR TITRIMETRIE ET GRAVIMETRIE

I. Objectif général : Déterminer la concentration en ions chlorure dans une solution aqueuse par deux méthodes de dosage : la titrimétrie et la gravimétrie.

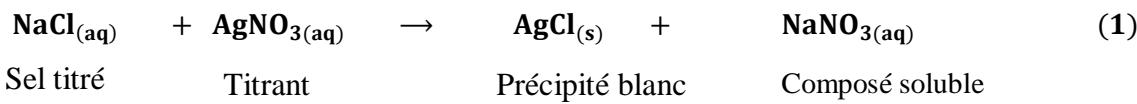
II. Principes théoriques :

Il existe plusieurs façons de déterminer la quantité d'une substance présente dans une portion de solution, c'est-à-dire d'effectuer le dosage de cette substance. Plusieurs réactions chimiques sont en effet spécifiques à un composé donné. Certaines, par exemple, produisent un composé coloré. L'intensité de la coloration peut être reliée à la concentration molaire volumique de la substance dosée, c'est-à-dire au nombre de moles de la substance qu'on retrouve dans un litre de la solution. D'autres réactions impliquent un faible potentiel électrique (oxydoréduction) dont l'intensité peut être reliée à la concentration d'une substance. C'est ce phénomène qui est à la base du fonctionnement des électrodes spécifiques comme celle qu'on retrouve sur un pH-mètre. D'autres réactions exploitent une variation du pH pendant le dosage ou encore la formation d'un précipité. C'est cette dernière propriété qui sera mise à profit dans le dosage des ions chlorure.

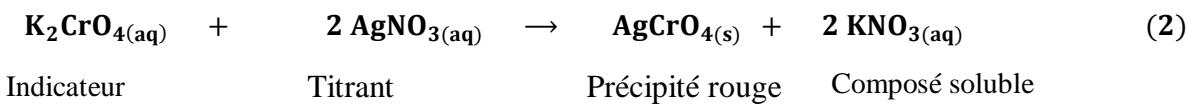
a. Titrage par précipitation

Pour déterminer la quantité des ions chlorure présente dans une solution, on utilise le titrage par précipitation. Cette technique exploite la propriété qu'ont certaines substances d'être très peu solubles dans l'eau. On peut déterminer le nombre de moles d'une espèce dissoute, par exemple l'ion chlorure, Cl^- , en la faisant réagir avec une quantité connue d'une espèce avec laquelle elle forme un composé peu soluble, par exemple l'ion argent, Ag^+ . Le composé formé, le chlorure d'argent, AgCl , est très peu soluble et se retrouve sous forme solide : c'est la précipitation.

Dans un titrage, l'espèce dont on veut déterminer la concentration se nomme le titré, alors que l'espèce dont on connaît la concentration et qu'on fait réagir avec le titré se nomme le titrant ou encore substance étalon. Dans cette expérience, l'étalon choisi est une solution de nitrate d'argent de concentration connue. La réaction équilibrée est alors la suivante :



Les ions chlorure présents dans la solution vont se combiner aux ions argent qu'on ajoute à l'aide d'une burette, et vont former un précipité blanc, le chlorure d'argent. L'autre produit formé par la réaction, le nitrate de sodium, NaNO_3 , est très soluble dans l'eau et ne précipite pas. La fin de la réaction, et donc du titrage, correspond au moment où tous les ions chlorure présents ont réagi avec le nitrate d'argent. Cet instant peut être décelé à l'aide d'un indicateur. Cette substance permet de visualiser la fin du titrage en produisant une réaction secondaire qui forme une substance colorée. L'indicateur choisi est le chromate de potassium, K_2CrO_4 , dont les ions chromates forment avec les ions argent un composé rouge peu soluble. Ce composé, le chromate d'argent, Ag_2CrO_4 , ne peut cependant se former que lorsque tous les ions chlorure ont précipité car il est plus soluble que le chlorure d'argent. La fin du titrage correspond donc à l'apparition d'un solide rouge formé par la réaction équilibrée suivante :



Ainsi, en ajoutant l'indicateur à l'échantillon titré juste avant le titrage, le virage au rouge de la solution titrée permet d'arrêter l'ajout de titrant puisque la formation du AgCl est terminée. À ce moment, le nombre de moles de Ag^+ (n_{Ag}) ajouté est le même que le nombre de moles de Cl^- (n_{Cl^-}) initialement présent dans l'échantillon testé.

$$n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

Puisque le nombre de moles peut être obtenu par le produit de la concentration molaire volumique de la solution (c) par son volume (V), l'équation (3) devient :

$$c_{\text{Ag}^+}V_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-}V_{\text{Cl}^-} \quad (4)$$

En connaissant la concentration molaire volumique et le volume de la solution titrante de nitrate d'argent nécessaire pour effectuer la réaction jusqu'au point de virage, on peut calculer

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{Ag}^+}V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{Cl}^-}} \quad (5)$$

Lorsque le dosage des ions chlorure est effectué sur un échantillon solide par titrage, il est nécessaire, dans un premier temps, de faire passer ces ions en solution. En effet, il est impossible de titrer des ions qui ne sont pas disponibles pour réagir en solution en aqueuse. Ainsi, à partir de l'échantillon solide, on prépare une solution dont la concentration en ions chlorure nous est inconnue et on détermine cette concentration par tirage, tel qu'expliqué ci-dessus. Toutefois, le résultat de ce seul dosage n'est pas significatif s'il n'est pas relié à

l'échantillon solide initial. Par exemple, on pourrait dissoudre dans 100 ml d'eau 1 g ou 5 g de concentré de bouillon de poulet ; la concentration de la solution résultante serait différente dans chaque cas, alors que la composition du concentré de bouillon de poulet est constante. Bref, il faut lier le résultat du dosage à la composition de l'échantillon solide. Souvent, le pourcentage massique [% (m/m)] est utilisé pour décrire la composition d'un échantillon solide :

$$\%(\mathbf{m/m}) = \frac{\text{masse de chlorure}}{\text{masse d'"echantillon}} * 100 \quad (6)$$

La masse d'échantillon est mesurée directement sur une balance, alors que la masse de chlorure contenue dans l'échantillon découle du résultat du dosage. En effet, le nombre de moles d'ions chlorure peut être obtenu par le produit de la concentration molaire volumique de la solution (c) par son volume (V), et la masse peut être obtenue par le produit du nombre de moles d'ions chlorure (n) par la masse molaire de ces ions (M). La plupart de fiches d'information nutritionnelle ne précisent pas la quantité de chlorure présente dans un aliment. Par contre, la quantité de sodium (et parfois de potassium) est mentionnée. En posant l'hypothèse que la totalité du sodium et du potassium présents provient des chlorures NaCl et KCl, on peut déduire la concentration en ions sodium et potassium de la concentration en ions chlorure. En acceptant notre hypothèse, on accepte que $n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Na}^+} + n_{\text{K}^+}$ et on peut vérifier si la somme des quantités de sodium et potassium mentionnées sur la fiche d'information nutritionnelle correspond bien à la quantité de chlorure présente dans l'échantillon (toutes ces quantités étant exprimées en moles).

b. Gravimétrie

Le principe de la gravimétrie est plus simple que celui de la titrimétrie. Il repose aussi sur la même réaction de précipitation, mais la quantité de précipité produite est déterminée directement par pesage, après avoir filtré et fait sécher le solide. La masse ainsi obtenue dépend directement de la quantité d'ions chlorures puisque l'on ajoute un excès de nitrate d'argent. La masse de solide peut être convertie en moles à l'aide de la masse molaire du chlorure d'argent, puis la concentration molaire volumique est calculée en divisant ce nombre de moles par le volume de solution testé, exprimé en litres.

III. Mode opératoire

III.1. Titrimétrie

1. Remplir la burette avec la solution de nitrate d'argent 0,1000 mol/L.
2. À l'aide d'une pipette volumétrique de 10 ml mesurer 10,00 ml de solution de concentration inconnue d'ions chlorure et transférer le tout dans un erlenmeyer de 125 ml.

3. Ajouter 2,00 ml de la solution d'indicateur.
4. Introduire un barreau aimanté dans l'rlenmeyer, déposer celui-ci sur la plaque agitatrice et agiter modérément.
5. Tout en maintenant l'agitation, ouvrir le robinet de la burette et laisser couler le titrant par petites portions ou goutte à goutte jusqu'à l'apparition d'une coloration orangée.
6. Noter le volume obtenu (v_1) et son incertitude. Répéter au moins deux fois le titrage (V_2 et V_3).

III.2. Gravimétrie

1. À l'aide d'une pipette, mesurer 10,00 ml de solution inconnue d'ions chlorure et transférer le tout dans un erlenmeyer de 125 ml.
2. À l'aide de la burette, ajouter 15,00 ml de la solution d' AgNO_3 0,1000 mol/L.
3. Peser précisément un petit papier filtre et noter la masse (m_p).
4. Préparer un montage à filtration sous vide en y installant le papier filtre pesé.
5. Filtrer sous vide le solide obtenu. - Rincer le solide obtenu avec un peu d'eau distillée, puis avec des petites portions de méthanol.
6. Laisser fonctionner la trompe à vide pendant environ 5 minutes afin de sécher le solide.
7. Entreposer le papier filtre et le solide jusqu'à la prochaine séance de laboratoire de manière à compléter le séchage.
8. Lorsque le solide est bien sec, peser le papier filtre et le solide et noter la valeur obtenue (m_e).

IV. Compte rendu

- Quels sont les volumes V_1 , V_2 et V_3 trouvés ? calculer V_{moy}
- Quel est la masse de l'échantillon m_e
- Dans la deuxième partie (gravimétrie), est-il nécessaire de connaître exactement le volume de solution de nitrate d'argent utilisée ? Justifier.
- Pourrait-on remplacer le nitrate d'argent par le nitrate de sodium dans cette expérience ? Justifier.
- Quelle est la concentration des ions chlorure si la gravimétrie conduit à la formation de 0,1827 g de solide ? (Inclure les calculs.)

TP N° 09 :

DOSAGE PAR IODOMETRIE : DOSAGE DU DIODE EN SOLUTION AQUEUSE PAR LES IONS THIOSULFATE

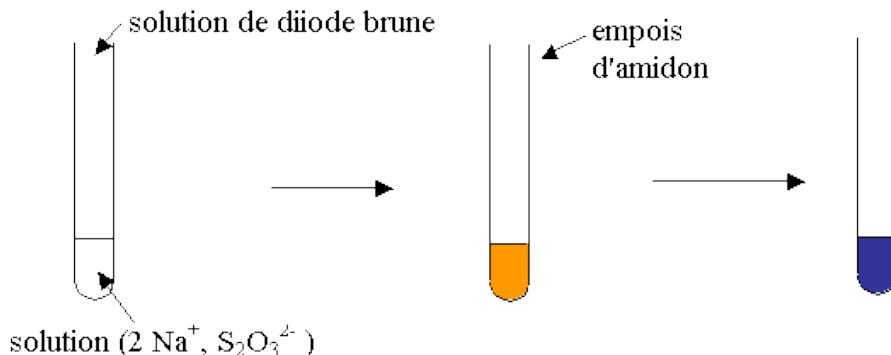
I. Introduction

L'iodométrie est une méthode chimique où on fait appel au couple redox I_2/I^- pour réaliser un dosage indirect. Le plus souvent, on utilise un thiosulfate pour doser le diiode constitué. L'**iodométrie** est une méthode indirecte de dosage d'oxydoréduction (aussi appelé dosage en retour). On souhaite titrer une solution aqueuse de diiode $I_{2(aq)}$, de concentration inconnue, par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage est suivi par colorimétrie.

II. Principe de l'iodométrie

Le diiode, I_2 , est l'oxydant du couple I_2/I^- . Il peut être dosé par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ qui est le réducteur du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Ces deux couples sont très souvent utilisés pour des dosages redox et la technique correspondante porte le nom d'iodométrie.

Pour repérer l'équivalence du dosage, on utilise un indicateur de fin de réaction spécifique du diiode : l'empois d'amidon. Ce dernier forme un complexe violet foncé avec le diiode; lorsque l' I_2 a complètement disparu, la coloration disparaît car l'empois d'amidon est incolore.



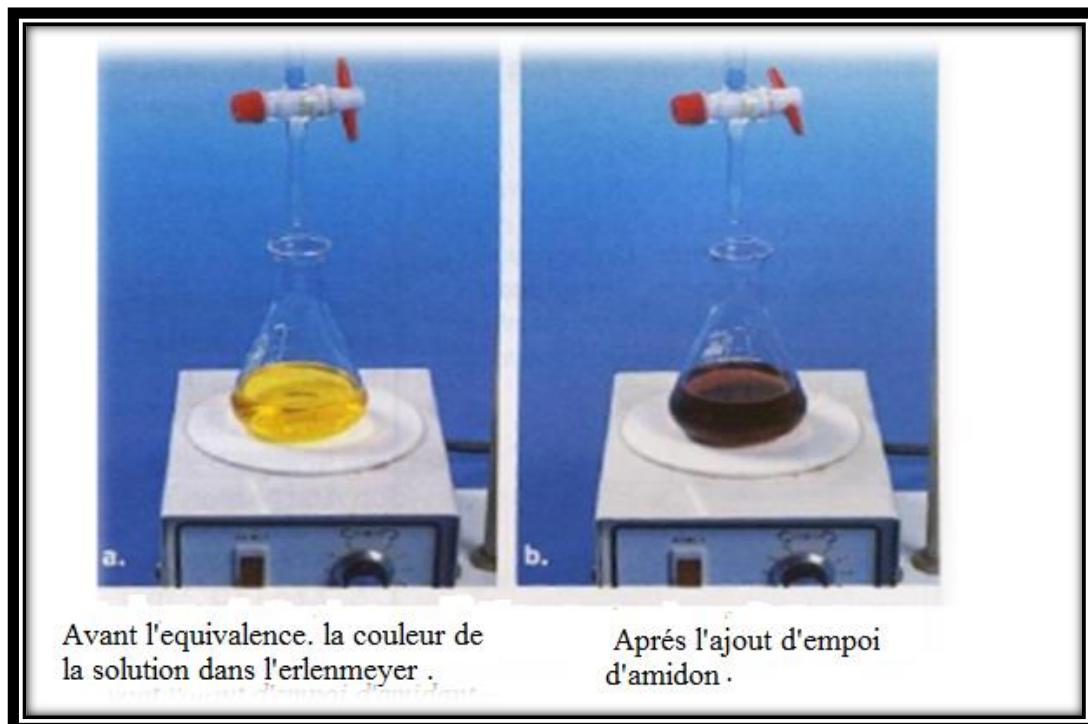
III. Matériel

- Deux bêchers de 100 mL.
- Un agitateur magnétique.
- Une pipette jaugée de 20 mL munie d'un pipeteur.
- Une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une pissette d'eau distillée.
- Une solution aqueuse de diiode concentration C_0 inconnue.

- Une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹.
- Un flacon d'empois d'amidon.
- Une spatule.

IV. Manipulation

- Rincer la burette avec de l'eau distillée, puis avec la solution de thiosulfate de sodium.
- À l'aide d'une pipette jaugée, introduire dans un erlenmeyer **20 mL** de solution de diiode à doser.
- Après avoir réalisé le montage :
 - Effectuer un premier titrage colorimétrique rapide. Lorsque la solution du bêcher prend une couleur jaune paille, verser quelques gouttes d'empois d'amidon. L'amidon s'associe au diiode, pour former un «complexe», qui colore la solution. Continuer à verser de la solution de thiosulfate.
 - Repérer approximativement la valeur du volume versé provoquant une brusque décoloration. Effectuer un nouveau titrage plus précis. Continuer l'addition de thiosulfate jusqu'au volume équivalent V_{eq} caractérisé par la disparition de toute trace bleue. On aura intérêt à placer un papier ou tissu blanc sous le bêcher, voire à placer un bêcher d'eau distillée à côté du bêcher de réaction pour apprécier facilement le changement de couleur à l'équivalence.



V. Questions

- a.** Quels sont les couples oxydant/réducteur intervenant dans la réaction de dosage ? (I_2 , I^- , $S_4O_6^{2-}(aq)$, $S_2O_3^{2-}(aq)$)
- b.** Écrire les demi-équations s'y rapportant.
- c.** En déduire l'équation de la réaction de dosage.
- d.** La décoloration observée indique un point particulier dans ce dosage, lequel ? Comment expliquer cette brusque décoloration?
- e.** Dresser le tableau décrivant l'évolution du système au cours du dosage. En déduire la quantité de matière initiale de diiode dans le bécher, puis la concentration de la solution de diiode dosée. et la précision relative $\Delta c/c$ de la solution de diiode.

TP N° 10 :

CHLOROMETRIE : DOSAGE DES IONS HYPOCHLORITES D'UNE EAU DE JAVEL

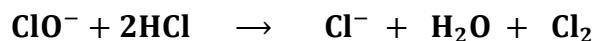
I. Objectifs

- Comprendre le principe d'un dosage indirect et en réaliser un.
- Détermination du degré chlorométrique d'une solution commerciale d'eau de javel.

II. Position du problème

L'eau de Javel est une solution aqueuse de $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ + $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ + $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$. C'est l'ion hypochlorite $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ qui a une action désinfectante. Il s'agit en effet d'un oxydant puissant, qui peut réagir avec des composés organiques et les détruire, donc la solution oxydante de l'eau de javel est l'hypochlorite de sodium (NaClO).

Le degré chlorométrique français (d'après Gay-Lussac) est le volume exprimé en litre de dichlore (Cl_2) dégagé dans les CNTP par un litre de NaClO par action de HCl selon l'équation suivante :



Une solution concentrée commerciale d'eau de javel qui serait de 8° signifie qu'un litre de cette solution dégage 8 litre de dichlore.

On souhaite ici déterminer la concentration d'une eau de Javel en ions hypochlorites.

III. Liste du matériel

- Eau de javel commerciale
 $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ + $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ + $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$.
Concentration C_0 inconnu
- Burette graduée de 50mL
- Agitateur magnétique
- Eau distillée.
- Solution d'iodure de potassium ($\text{K}_{(\text{aq})}^+$ + $\text{I}_{(\text{aq})}^-$), concentration 0,10 mol/L.
- Solution d'acide sulfurique ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$), concentration 1,0 mol/L (à manipuler avec gants et lunettes).
- Solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ + $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), concentration en ion thiosulfate $C_B = 0$: 100 mol/L.
- Empois d'amidon (ou thiodène), utilisé pour repérer l'équivalence du titrage.

IV. Expérience

IV.1. Dilution de l'eau de Javel

On souhaite diluer l'eau de Javel commerciale 10 fois (donc diviser la concentration des différents ions par 10). On veut un volume final $V'_1 = 50\text{mL}$ d'eau de Javel diluée. On notera $F = 10$ le rapport de dilution.

1. Proposer un protocole pour effectuer cette dilution. On précisera en particulier le volume V_0 d'eau de Javel commerciale à prélever, et la verrerie à utiliser.

Par la suite, on travaille avec la solution diluée. On note c_1 sa concentration en ions hypochlorites ClO^- (que l'on cherche).

IV.2. Titrage de l'eau de Javel

Le titrage procède en 3 étapes :

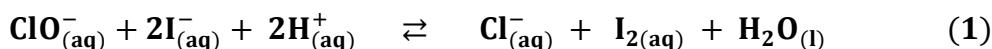
Étapes 1 et 2 : il n'existe pas de réaction courante avec les ions ClO^- qui soit totale, rapide, unique, et dont on peut facilement repérer l'équivalence.

Les étapes 1 et 2 consistent donc à transformer tout ClO^- en une espèce chimique facile à titrer, à savoir le diiode $\text{I}_2\text{(aq)}$. Celui-ci sera titré dans l'étape 3, et comme sa quantité de matière est liée à la quantité de matière de ClO^- initiale, on en déduira cette dernière.

➤ **Étape 1 :** Pour transformer ClO^- en diiode, on le fait réagir avec des ions iodures I^- introduits en excès. La réaction a lieu en milieu basique car l'eau de Javel est basique, et implique les couples d'oxydoréduction ClO^-/Cl^- et IO_3^-/I^- . Ceci "transforme" les ClO^- en IO_3^- .

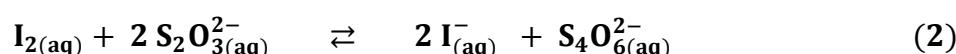
➤ **Étape 2 :** Pour atteindre l'objectif initial, il faut encore transformer les ions IO_3^- en diiode $\text{I}_2\text{(aq)}$. On réalise ceci en acidifiant la solution. Les ions IO_3^- réagissent alors avec les ions I^- pour former $\text{I}_2\text{(aq)}$. Les couples en jeu sont IO_3^-/I_2 et I_2/I^- .

Les étapes 1 et 2 peuvent se résumer en une équation bilan :



Cette réaction est rapide et quasi-totale. On a donc transformé les n_1 moles de $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ en n_1 moles de $\text{I}_2\text{(aq)}$, que l'on va titrer.

➤ **Étape 3 :** titrage du diiode. On titre le diiode à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$), de concentration $c_B = 0 : 100 \text{ mol/L}$. Les couples d'oxydoréduction en jeu sont I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$. La réaction de titrage est



Elle est quasi-totale, rapide, unique, et l'équivalence se repère facilement car le diiode en solution aqueuse est orange-brun. La couleur orange-brun disparaît lorsque l'équivalence est atteinte, car tout le diiode est consommé.

Questions préliminaires

On prélève un volume V_1 de la solution diluée de Javel que l'on place dans un bécher. Donner l'expression de la quantité de matière n_1 d'ions hypochlorites dans ce prélèvement, en fonction de V_1 et c_1 . Donner également la quantité de matière de diiode présente dans le bécher une fois les étapes 1 et 2 sont réalisées.

Protocole

Suivre le protocole ci-dessous :

- Étapes 1 et 2 : introduire dans le bécher, dans l'ordre indiqué :
 - ❖ $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution diluée.
 - ❖ 30 mL environ de solution d'iodure de potassium de concentration 0,10 mol/L (c'est l'étape 1).
 - ❖ 10 mL environ d'acide sulfurique de concentration 1,0 mol/L (c'est l'étape 2).
- Réaliser le titrage par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_B = 0:100 \text{ mol/L}$.

À mesure que l'on verse la solution de thiosulfate de sodium depuis la burette, le bécher perd progressivement sa coloration (car le diiode est consommé). Lorsqu'il devient jaune très pâle, ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon ou de thiodène. Ceci recolore la solution. Verser alors goutte à goutte le contenu de la burette jusqu'à disparition de la coloration. Tout le diiode est alors consommé. Relever le volume équivalent $V_{\text{éq}}$, et l'incertitude associée.

V. Exploitation de l'expérience

- a. Rappeler la définition de l'équivalence. Quelle est la relation entre le volume équivalent $V_{\text{éq}}$, le volume V_1 , et les concentrations c_1 et c_B ?
- b. En déduire l'expression de la concentration initiale c_0 en fonction de $V_{\text{éq}}$, V_1 , c_B et du rapport de dilution F .

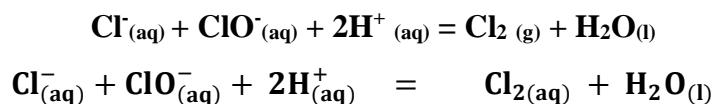
Faire l'application numérique. Calculer également l'incertitude associée, à l'aide de la formule de propagation des incertitudes sur c_0 .

On prendra $\frac{\Delta c_B}{c_B} = 0,5 \%$ (qui dépend du matériel utilisé pour préparer la solution titrante), ΔV_1 tel qu'indiqué sur le matériel que vous avez utilisé (à condition de l'avoir bien utilisé !), $\Delta V_{\text{éq}}$

tel qu'estimé avant, et $\frac{\Delta F}{F} = 0:5\%$ (dépend de la précision du matériel utilisé pour la dilution et de votre habileté lors de cette étape).

VI. Comparaison avec la valeur annoncée par le fabricant

a. On veut comparer à l'indication du fabricant. Celui-ci donne le degré chlorométrique de l'eau de Javel : $d^o = 18$ degrés. Ceci correspond au volume (en litres) de dichlore gazeux que peut dégager 1 L d'eau de Javel selon la réaction



Quelle est l'expression de la quantité de matière n de dichlore que peut libérer un

$V_0 = 1$ L d'une eau de Javel de concentration c_0 en ClO^- ?

Quelle est l'expression du volume V qu'occupe cette quantité de Cl_2 (g) dans les CNTP (conditions normales de température et de pression, soit $T = 273$ K et $p = 1$ atm), sachant que le volume molaire des gaz parfaits dans les CNTP est $V_m = 22:4$ L/mol ?

En déduire la concentration $c_{0\text{ fab}}$ indiquée par le fabricant.

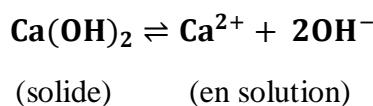
b. Comparer valeur fabricant et valeur expérimentale. Sont-elles compatibles ?

TP N° 11 :

DETERMINATION DU PRODUIT DE SOLUBILITE

I. Introduction

Il n'existe pas de composés rigoureusement insolubles. Dans une solution saturée d'un électrolyte peu soluble, nous avons un équilibre entre la phase ionique et la phase solide de l'électrolyte. Soit par exemple l'hydroxyde de calcium en solution saturée :



L'application de la loi d'action de masse à cette réaction d'équilibre, valable seulement pour la solution saturée, s'écrit :

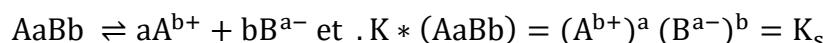
$$K = (\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{OH}^-)^2 / (\text{Ca(OH)}_2)$$

Comme (Ca(OH)_2) est constante puisque le sel est presque insoluble, il vient :

$$K \cdot (\text{Ca(OH)}_2) = K_s = (\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{OH}^-)^2$$

K_s , produit de solubilité de Ca(OH)_2 dépend de la température et du solvant.

Généralisons au cas d'un électrolyte AaBb peu soluble en solution :



Ainsi le produit des concentrations des ions, concentrations affectées chacune d'un exposant égal au nombre d'ions de l'espèce fournie par une molécule, est constant à une température déterminée : il s'appelle **produit de solubilité**.

Il s'ensuit que, si le produit de solubilité n'est pas atteint dans une solution, la solution n'est pas saturée et l'électrolyte peut encore se dissoudre. S'il est atteint, l'excès d'électrolyte précipite dans la solution.

La solubilité d'un électrolyte est donc la quantité maximale exprimée en mole ou en gramme d'un soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant à une température donnée. La solubilité est symbolisée par la lettre s et s'exprime en mol/l ou en g/l.

I.1. Relations entre K_s et s

Exemple 1 : Cas de CaCO_3^{2-}



$$K_s = (\text{Ca}^{2+}) \times (\text{CO}_3^{2-})$$

$(\mathbf{Ca}^{2+}) = (\mathbf{CO}_3^{2-}) = S$, solubilité de CaCO_3 en mol/litre.

$K_s = S \times S = S^2$, par suite $S = \sqrt{K_s}$

Exemple 2 : Cas de Fe(OH)_2



$K_s = (\text{Fe}^{2+}) + (\text{OH}^-)^2$ Ainsi, $(\text{Fe}^{2+}) = S$ et $(\text{OH}^-) = 2S$ d'où $K_s = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$

Par suite $S = (K_s/4)^{1/3}$

1.2. Effet d'ions communs

Dans un équilibre chimique, quand on élimine un des constituants, l'équilibre se déplace dans le sens de la formation de ce constituant.

- Les ions H_3O^+ éliminent sous forme d'eau les ions OH^- et par suite, l'équilibre est déplacé dans le sens de la dissolution de Ca(OH)_2 .

De même, l'addition d'ions Ca^{2+} dans la solution saturée aura comme effet immédiat de provoquer un dépassement du produit ionique $(\text{Ca}^{2+}) \times (\text{OH}^-)^2$ par rapport au K_s . Ainsi, la réaction : $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ va se dérouler jusqu'à ce que le produit ionique déplace l'équilibre vers une plus grande précipitation de Ca(OH)_2 . C'est l'effet de l'ion commun qui se manifeste aussi dans une solution riche en OH^- . De la sorte, on s'aperçoit que la solubilité diminue avec l'effet de l'ion commun.

II. Partie Expérimentale

II.1. Matériels et Produits

Produits	Matériels
- Solution de ca(OH)_2 (à doser)	- 1 burette de 25 ml
- Solution de Ca(OH)_2 (dans du CaCl_2 0,2 M)	- 1 erlenmeyer de 250 ml
- Solution de HCl (0,1N)	- 1 pipette de 10 ml
- Phénolphthaleïne	- 1 entonnoir + 2 papiers filtre
- Eau distillée	- 3 béchers de 20 ml

II.2. Mode Opératoire

On dosera le filtrat de la solution saturée de Ca(OH)_2 par de l'acide chlorhydrique (0,1 N) en présence de la phénolphthaleïne. L'étudiant aura à sa disposition la solution saturée de

$\text{Ca}(\text{OH})_2$; il en prélèvera environ 60 ml qu'il filtrera pour avoir une solution limpide, après l'avoir agitée et décantée.

➤ **Mesure 1** : Mettre 10 ml du filtrat de la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pipette) dans un erlenmeyer, puis doser par de l'acide chlorhydrique (0,1 N) en présence de 2 gouttes de phénolphthaleine. Faire un essai grossier et deux essais précis.

➤ **Mesure 2** : Prélever 30 ml de la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, préparée dans une solution de CaCl_2 0,2 M et, doser 10 ml du filtrat en présence de 2 gouttes de phénolphthaleine par HCl (0,1 N). Faire 1 seul essai précis, après avoir, dans une première étape, cherché approximativement le volume équivalent.

III. Compte Rendu

- Donner la concentration équivalente de la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sa concentration molaire volumique et les concentrations en ions Ca^{2+} et OH^- . Faire un calcul d'erreur sur la concentration équivalente.
- Déterminer K_s et S de $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- Déterminer la solubilité 'S' de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'expérience en présence de CaCl_2 ;
- Expliquer pourquoi la solubilité 'S' de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en présence de CaCl_2 est différente de celle trouvée en l'absence de ce composé.

TP N° 12 :

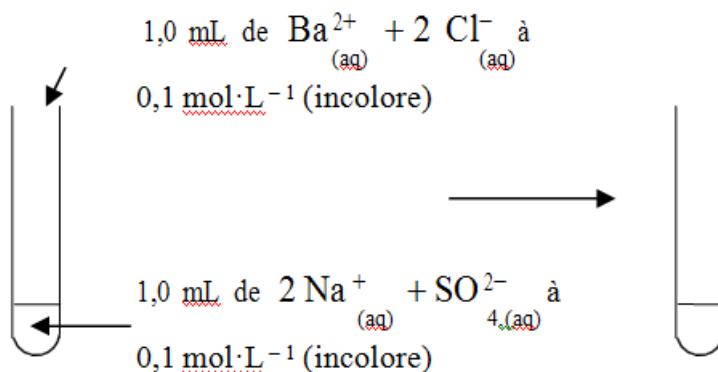
Titrage des ions sulfate par précipitation et conductimétrie

On souhaite vérifier la concentration massique en ion sulfate dans une eau minérale. A cette fin on effectue un dosage de l'eau étudiée par une solution aqueuse de chlorure de baryum (Ba^{2+} ; 2Cl^-). On utilise la propriété de très faible solubilité du sulfate de baryum BaSO_4 dans l'eau. Lorsqu'une solution titrante contenant des ions baryum est ajoutée à l'eau minérale à doser contenant des ions sulfates, un précipité de BaSO_4 se forme. On peut suivre le dosage par conductimétrie.

I.Objectifs : Réaliser le titrage des ions sulfates d'une eau minérale par précipitation et conductimétrie .

II.Expérience préliminaire

On réalise les expériences suivantes :



Observation :

Equation de la précipitation :

III. Titrage des ions sulfates de l'eau minérale par précipitation et conductimétrie.**III.1. Etalonnage du conductimètre**

Avant d'utiliser le conductimètre pour effectuer le titrage il faut l'étalonner. Pour cela on utilise une solution de chlorure de sodium de concentration molaire en soluté apporté $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A la température de travail on considérera que la conductivité de la solution de chlorure de sodium est $\sigma = 1264 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

II.2. Titrage des ions sulfates dans l'eau

- Dans un bêcher de 250,0 mL introduire $V_{\text{Cont}} = 100,0$ mL d'eau de prélevée avec une fiole jaugée de 100,0 mL.
- Placer ensuite la cellule conductimétrique dans le bêcher de façon à ce qu'elle soit immergée puis mettre l'agitation.
- Dans une burette graduée de 25,00 mL, introduire de la solution titrante de chlorure de baryum

$\text{Ba}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{ Cl}^- \text{ (aq)}$ de concentration molaire en ions $\text{Ba}^{2+} \text{ (aq)}$: $C_{\text{Ba}^{2+} \text{ (aq)}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Mettre un barreau aimanté dans le bêcher, disposer l'agitateur magnétique sous le bêcher. Vous procéderez au titrage en versant 1,00 mL de solution titrante entre chaque mesure jusqu'à 25,0 mL.
- Effectuer le titrage en versant mL par mL pour des volumes jusqu'à 25,00 mL.
- Noter les valeurs de la conductance ou de la conductivité σ en fonction du volume V de solution titrante.

III.3. Exploitation

1) Faire le schéma annoté du montage.

2) Ecrire l'équation de la réaction de titrage.

3) Définir l'équivalence du titrage.

4) Ecrire la relation entre $C_{\text{Ba}^{2+} \text{ (aq)}}$, V_{Eq} le volume versé à l'équivalence, V_{eau} le volume d'eau minérale prélevé et $C_{\text{SO}_4^{2-} \text{ (aq)}}$ la concentration molaire en ion sulfate de l'eau minérale.

5) Comment peut-on repérer l'équivalence sur le graphique ? Noter la valeur de V_{Eq} le volume versé à l'équivalence.

6) En déduire la concentration molaire des ions sulfate $C_{\text{SO}_4^{2-} \text{ (aq)}}$ de l'eau minérale.

7) Calculer alors la concentration massique des ions sulfates $t_{\text{SO}_4^{2-}}$ de l'eau minérale.

8) Comparer cette valeur avec l'indication de l'étiquette. Conclure.

Données : $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

REFERENCES

- ❖ BURGOT Jean-Louis, *Chimie analytique et équilibres ioniques*, Paris, Tec et Doc, Lavoisier, 757 p.,2006.
- ❖ BARDEZ Elisabeth, *Mini Manuel de Chimie générale. Chimie des solutions*, Paris, Dunod, 256 p.,2008.
- ❖ Textbook of Quantitative Chemical Analysis par Vogel Cote BUTC: QD 101.2 VOG
Chimie Analytique par Skoog-West-Holler Cote BUTC: QD 72-2 SKO
- ❖ .. Travaux pratiques de chimie : De l'expérience à l'interprétation de Thomas Barilero, Aurélie Deleuze, Matthieu Emond et Hélène Monin-Soyer. 2013.
- ❖ Travaux pratiques de chimie tout prêts : Classes préparatoires PC / BCPST-Véto IUT / BTS / Licence de Thomas Barilero,Aurélie Deleuze, Matthieu Emond et Hélène Monin-Soyer. 2009.
- ❖ Travaux pratiques solutions aqueuses : UNIVERSITE PARIS-SUD 11